N° d'ordre
971

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Marc LOUICHON

1re THÈSE

Contribution à l'étude de la décomposition du carbonate de sodium fondu par la méthode d'effusion de KNUDSEN

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 Juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. AMIEL *Président*

BRUSSET
Mlle QUINTIN } *Examinateurs*

LES IMPRESSIONS TECHNIQUES
56, Boulevard de la Villette — Paris XIXe
PARIS 1966

N° d'ordre
971

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Marc LOUICHON

1re THÈSE

Contribution à l'étude de la décomposition du carbonate de sodium fondu par la méthode d'effusion de KNUDSEN

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 Juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. AMIEL *Président*

BRUSSET
Mlle QUINTIN } *Examinateurs*

LES IMPRESSIONS TECHNIQUES
56, Boulevard de la Villette — Paris XIXe
PARIS 1966

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSE	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N...	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédiment (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A. ...	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météo et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DU BREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET.....	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER....	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMAN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ..	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU..	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD ...	T	Aviation (Technique aéronautique).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC ...	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN ...	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD ..	T	Botanique.
Mlle LE BRETON.	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG.....	T	Appli de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD ...	T	Géographie physique et Géologie.
DODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN ...	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT.	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL PY.	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PANNETIER.....	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécanique des fluides (I).
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL .	T	Mathématiques (agrégation).
Mme LELONG ..	T	Mathématiques (II) (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (Électricité)
DUBOIS J.-E. ..	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ ..	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale.
CASTAING	T	Physique (II) thermodynamique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Évolution des êtres organisés.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN ...	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physicco-himique (Orsay).
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN ..	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY ...	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (I) (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (I) (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS	T	Géologie.
ALLARD.....	T	Chimie physique.
BERTHELOT ...	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
Mme ALBE FESSARD	T	Psycho-physiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des molécules naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN ..	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Écologie végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).

Chatelet	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physiologie nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.N.C.).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellemberger	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay).
Franc	T	Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale.
Stlkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie biologique.
Baudoin	T	Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont		Géophysique (Ionosphère).
Boureau	T	Botanique.
Curie D.	T	Physique (M.G.P.).
Durand Delga	T	Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S.P.C.N.)
Magnan		Physique (Électricité).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat		Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématique (I) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie physique et Géologie dynamique.
Comolet		Mécanique des fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique (II) (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
Jullien J.		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
Malgrange	T	Techniques mathématiques de la physique.
Olivier		Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique (II) (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique (E.N.S.) (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Math (E.N.S. féminines).
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abeles		Physique (S.P.C.N.).
Amat	T	Physique (P.C.B.).
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
Bruhat	T	Math. (M.P.C.).
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
Deheuvels	T	Math. (propédeutique).
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie (S.P.C.N.).
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale (P.C.B.).
Guilbert		Physique (C.U.S. Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie (P.C.B.).
Meyer		Physique (propédeutique).
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Mécanique théorique des fluides.
Roubine		Électronique.
Silber	T	Chimie (P.C.B.).
Uebersfeld	T	Électronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Néron	T	Math. (M.P.C.) (Orsay).
Mme Pecker-Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique (M.P.C.).
Le Corre	T	Électricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Lehmann	T	Physique expérimentale des hautes énergies.
Nataf	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végétale (Orsay).
Dars		Géologie structurale et Géologie appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquière		Électronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Mallinin	T	Mathématique (propédeutique) (Orsay).
Gaudemar		Chimie (propédeutique).
Pérez y Jorba		Physique expérimentale des Hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie (agrégation) (Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Lazard		Math. (M.P.C.).
Morel Pierre		Physique (M.P.C.).
Arsac		Programmation.
Lefebvre		Chimie (M.P.C.).
Chapeville		Biochimie.
Benoit		Physique (C.P.E.M.).
Rio		Chimie (C.P.E.M.).
Jauzein		Géologie (E.N.S.).
Prévost G.		Biologie végétale (C.P.E.M.).
Favard P.		Biologie animale (C.P.E.M.).
Vilkas		Chimie (C.P.E.M.).
Mlle Ficini		Chimie (C.P.E.M.).
Lequeux		Astronomie.
Cohen Tannoudji		Physique (M.P.C.).
Tavernier		Physique (C.P.E.M.).
Mme Roizen		Physique (C.P.E.M.).
Durand M.		Biologie animale (S.P.C.N.).
Pascaud		Physiologie.
Mme Petit		Biologie animale (C.P.E.M.).
Brousse		Géologie (Orsay).
Cagniac		Physique (agrégation) (Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay).
Scheffer		Microbiologie (Orsay).
De Gennes		Physique des solides (Orsay).
Riou		Physique nucléaire expérimentale (Orsay).
Clauser		Chimie et biologie (Orsay).
Chevalier		Physique animale (Orsay).
Jancovici		Physique atomique (Orsay).
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay).
Fetizon		Chimie (propédeutique) (Orsay).
Cerf		Mathématiques (Orsay).
Lurcat		Physique.
Rigaudy		Chimie (S.P.C.N.).
Sigwalt		Chimie (S.P.C.N.).
Fournet		Électricité générale.
Collongues		Chimie (C.P.E.M.).
Dubert		Biochimie.
Lavorel		Biologie physico-chimique.
Morel F.		Physiologie comparée.
Talbot		Génétique chimique.
Mme Nougarède		Botanique.
François		Zoologie.
Ivanoff		Océanographie physique.
Cadiot		Chimie organique.
Baruch		Physique (propédeutique).
Nozières		Physique générale.
Bok		Physique (propédeutique).
Slonimski		Génétique.

Secrétaire général ..... R. Poulain

GAZ de FRANCE, DIRECTION DES ÉTUDES et TECHNIQUES NOUVELLES

CENTRE D'ÉTUDES et de RECHERCHE N°1

361, Avenue du Président Wilson, la Plaine St Denis (Seine)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DU CARBONATE DE SODIUM FONDU PAR LA MÉTHODE D'EFFUSION DE KNUDSEN

Par

M. LOUICHON

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534910_0005

INTRODUCTION

Des impératifs d'ordre énergétique et par là-même économique, ont incité dans de nombreux pays les chercheurs à l'étude de la mise en œuvre de procédés de conversion de l'Énergie plus rentables que ceux existant à l'heure actuelle.

L'avenir des centrales thermiques classiques fonctionnant au charbon ou au gaz naturel semble limité eu égard à la faiblesse du rendement global caractérisé par les mécanismes d'échanges calorifiques obéissant au théorème de Carnot.

L'idée, séduisante a priori, *de mettre en œuvre un processus de conversion directe de l'Énergie Chimique en Énergie Électrique a conduit le Gaz de France en particulier à orienter ses recherches sur ce point (piles à gaz).*

Sans entrer dans le détail des premières conclusions, on peut dire qu'il existe deux sortes de piles à gaz selon qu'elles fonctionnent à basse (20 à 200 °C) *ou haute température* (500 à 1 000 °C).

La cinétique chimique (1, 2) *permet en outre d'affirmer que la combustion convenable du gaz naturel par un processus électrochimique n'est possible que dans les piles à haute température.*

Le choix de l'électrolyte se trouve donc limité aux sels fondus. En particulier, pour des raisons faisant intervenir conductibilité, diffusion, transports de charges, l'éventail s'est restreint aux sels alcalins courants (Sodium, Potassium, Lithium), et plus précisément aux carbonates. Il est facile d'imaginer quelle peut être la quantité de problèmes posés par la réalisation d'éléments de piles : construction des électrodes, étude de leur fonctionnement, choix des catalyseurs, comportement de l'électrolyte, etc.

Parmi ces multiples problèmes, il en est un, concernant la stabilité thermique des carbonates employés comme électrolytes, qui fera l'objet du travail qui suit. Les indications que l'on pourra déduire de cette étude pourront sans doute être utiles à l'avancement des recherches concernant les mesures électro chimiques à l'aide d'une électrode à oxygène (2, 3).

Les propriétés chimiques des carbonates alcalins étant voisines, le travail portera sur le carbonate de sodium, des considérations analogues pouvant être faites avec le carbonate de potassium et le carbonate de lithium.

Cette étude a été effectuée au Centre d'Essais et de Recherches n° 1 de la Direction des Études et Techniques nouvelles du Gaz de France dans le cadre de l'action concertée du Comité de Conversion des Énergies de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

Je tiens à exprimer mes remerciements à M. le Directeur des Études et Techniques Nouvelles de m'avoir accordé la possibilité d'accomplir ce travail et à MM. Duchemin et Reboul, Chefs du Centre d'Essais et de Recherches n° 1 pour l'aide et la compréhension qu'ils m'ont toujours apportées.

Je remercie enfin mes camarades et le personnel du laboratoire pour l'ambiance si sympathique qu'ils ont créée et dont le concours m'a été précieux.

INDEX DES NOTATIONS

a_{A_0}, a_{A_1}, ... $a_{A_{,0}}$, $a_{A'_1}$, ... Activités des corps A_0, A_1, ... A'_0, A'_1, ...

a_{MX} Activité du composant MX.

a_{M^+} Activité du cathion M^+.

a_{X^-} Activité de l'anion X^-.

A Aire de la section des corps de cellules.

A_i Constante de la loi logarithmique expérimentale de Ω_i pour la cellule $\varnothing_i$.

Ap Constante de la loi logarithmique de la pression Ps.

A'_i Constante de la loi logarithmique expérimentale de $[(N_1)_e]_i$ pour la cellule $\varnothing i$.

$\mathcal{A}$ Tension superficielle du carbonate de sodium liquide.

B Aire de l'orifice d'effusion.

B_0 Pente des droites représentant log Ω_i en fonction de $\frac{1}{T}$.

B_p Constante de la loi logarithmique de la pression Ps.

B'_0 Pente des droites représentant log $[(N_1)_e]_i$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

c Nombre de constituants indépendants.

Cp Chaleur spécifique molaire à pression constante (1 atm).

ΔCp Variation de la chaleur spécifique molaire globale à pression constante pour une réaction d'équilibre (1 atm).

C Grandeur définie par la relation $C = 26\,580\,\frac{A}{\sqrt{T}}$.

D Temps d'expérience nécessaire pour atteindre le titre 0,90 $(N_1)_e$.

e Epaisseur du couvercle des cellules.

f Caractéristique cellulaire définie par la relation $f = Wo\,\frac{B}{A}$.

ΔG°_T Variation d'énergie libre à l'état standard et à la température T pour une réaction d'équilibre.

h_0 Rapport entre les masses évaporées d'oxyde de sodium Na_2O et d'anhydride carbonique CO_2 au voisinage de $t = 0$.

h_1 Rapport entre les ordonnées à l'origine des asymptotes aux courbes $Q_{CO_2} = f(t)$ et $Q_{Na_2O} = f(t)$ en fonction du temps.

h_e Cote du niveau équivalent au-dessus du point O.

h_m Hauteur totale du ménisque.

$h(r_c)$ Hauteur du ménisque à l'abscisse radiale r_c.

h_s Cote de la section émissive équivalente au-dessus du plan limitant le volume total.

ΔH°_T Chaleur de réaction à l'état standard, à la température T, pour une réaction d'équilibre.

J Constante de proportionnalité définie par la relation $J = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$.

k_1, k_2, k'_1, k'_2, k'_3 Quantités mises en jeu pour 1 litre de volume gazeux respectivement de carbonate liquide, d'oxyde dans la phase liquide, d'anhydride carbonique, de sodium gazeux et d'oxygène dans l'équilibre de dissociation du carbonate de sodium dans une enceinte fermée.

K Constante d'équilibre en général.

K_1 Constante d'équilibre correspondant à la dissociation du carbonate de sodium $Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$.

K_2 Constante d'équilibre correspondant à la dissociation de l'oxyde de sodium $Na_2O \rightleftarrows 2Na + 1/2\ O_2$.

l Distance entre deux éléments de surface dS et dS'.

L Longueur d'une canalisation en général.

L_c Longueur libre au-dessus de la section émissive équivalente.

L_e Longueur libre en l'absence de phénomènes de tension superficielle.

M Masse molaire en général.

$(n_e)_i$ Nombre d'essais effectués avec la cellule $\varnothing_i$.

n_1 Nombre de môles d'anhydride carbonique évaporées par minute.

n_2 Nombre de môles de sodium gazeux évaporées par minute.

n_3 Nombre de môles d'oxygène évaporées par minute.

N Nombre de molécules à l'entrée de l'orifice.

N' Nombre de molécules à la sortie de l'orifice.

N_0	Nombre d'Avogadro.
N_1	Titre molaire en oxyde de sodium dans la phase liquide.
$(N_1)_e$	Titre molaire en oxyde de sodium à l'état stationnaire.
$(N_1)_i$	Titre molaire en oxyde de sodium pour le point d'inflexion à la courbe $Q_{tot} = f(t)$.
$(N_1)_0$	Titre molaire en oxyde de sodium à l'état d'équilibre extrapolé ($f = 0$).
$[(N_1)_e]_i$	Valeur de $(N_1)_e$ pour la cellule $\varnothing_i$.
N_2	Titre molaire du carbonate de sodium dans la phase liquide.
P	Pression d'un gaz en général.
P_S	Tension de vapeur saturante.
P_{TNa}	Tension de vapeur du sodium à la température T.
P_e	Pression d'équilibre en général.
P_m	Pression au sein de la cellule au voisinage de l'orifice.
P_o	Pression à l'équilibre extrapolé ($f = 0$).
q	Débit massique effusant en général.
q_{tot}	Débit total effusant.
Q_{CO_2}	Quantité totale d'anhydride carbonique effusée depuis l'instant $t = 0$.
ΔQ_{CO_2}	Ordonnée à l'origine de l'asymptote à la courbe $Q_{CO_2} = f(t)$.
Q_{Na_2O}	Quantité totale d'oxyde de sodium effusée globalement depuis $t = 0$.
ΔQ_{Na_2O}	Ordonnée à l'origine de l'asymptote à la courbe $Q_{Na_2O} = f(t)$.
Q_{tot}	Quantité totale évaporée ou perte en poids totale depuis l'instant $t = 0$.
ΔQ	Ordonnée à l'origine de l'asymptote à la courbe $Q_{tot} = f(t)$.
Q'_{CO_2}	Quantité totale d'anhydride carbonique évaporée depuis l'instant $t = 0$ si, à ce même instant, $N_1 = (N_1)_e$
Q'_{Na_2O}	Quantité totale d'oxyde de sodium évaporée depuis l'instant $t = 0$ si, à ce même instant, $N_1 = (N_1)_e$.
r	Rayon d'une canalisation cylindrique en général.
r_c	Abscisse radiale.
r_{CO_2}	Constante de Mariotte pour 1 g d'anhydride carbonique.
r_{Na}	Constante de Mariotte pour 1 g de sodium Na gazeux.
R	Constante des gaz parfaits.
R_c	Rayon des corps de cellule.
R_0	Rayon de l'orifice d'effusion des cellules.
S	Surface d'un orifice d'effusion quelconque.
$S°_T$	Entropie molaire à l'état standard, à la température T.
dS, dS'	Eléments de surface.
$\Delta S°_T$	Variation d'entropie à l'état standard, à la température T pour une réaction d'équilibre.
t	Temps.
T	Température absolue.
u	Rapport entre le titre molaire en oxyde Na_2O à un instant t et le titre molaire à l'état stationnaire.
v	Variance.
V	Volume molaire.
V_2	Volume offert à la phase gazeuse dans l'équilibre de dissociation du carbonate de sodium dans une enceinte fermée.
V_m	Volume de carbonate liquide déplacé sous l'effet des forces de surface.
V'_m	Volume complémentaire intérieur au ménisque.
W	Facteur de Clausing en général.
W_i	Facteur de Clausing pour le corps de cellule.
W_o	Facteur de Clausing pour l'orifice.
x_1	Masse de carbonate de sodium dans la phase liquide.
x_2	Masse d'oxyde de sodium dans la phase liquide.
Δx	Accroissement de poids correspondant à l'anhydride carbonique nécessaire pour transformer tout l'oxyde de sodium en carbonate.
X	Masse de carbonate de sodium pur introduite au départ.
ΔX	Poids d'anhydride carbonique qu'il faudrait ôter à la masse X de carbonate pur au départ pour que la solution d'oxyde Na_2O ainsi formée soit au titre $(N_1)_e$.
y_1, y_2, y_3	Masses respectives d'anhydride carbonique, de sodium et d'oxygène dans la phase gazeuse à l'équilibre.
Y_1	Fonction : $\dfrac{u}{1 - u^{7/5}}$.

Y_2 Fonction : $\dfrac{1 - u}{1 - u^{7/5}}$.

Y_3 Fonction : $\dfrac{(1 - u^{2/5})\, u}{1 - u^{7/5}}$.

z Nombre de môles d'anhydride carbonique effusées à l'instant t.
z_0 Nombre total de môles de carbonate au départ.
α Coefficient d'évaporation en général.
α_0 Paramètre expérimental de la droite $\Omega = f(\Omega f)$.
$(\alpha)CO_2$ Coefficient d'évaporation de l'anhydride carbonique.
$(\alpha)Na$ Coefficient d'évaporation du sodium.
$(\alpha)O_2$ Coefficient d'évaporation de l'oxygène.
β, β_1 Angle d'une direction avec la normale à l'élément dS.
β' Angle d'une direction avec la normale à l'élément dS′.
γ Masse de gaz venant frapper l'unité de surface pendant l'unité de temps.
γc Masse de gaz condensée par unité de surface et de temps.
$\gamma\ d\mathrm{S} \rightarrow d\mathrm{S}'$ Masse de gaz envoyée par dS et reçue par dS′ par unité de temps.
γ_e Masse de gaz évaporée par unité de surface liquide et de temps.
γ_o Masse de gaz émise par unité de surface, d'angle solide, et de temps.
γ_s Masse de gaz venant frapper l'unité de surface par unité de temps sous la pression Ps.
Γc Masse de gaz condensée par unité de temps sur la surface A.
Γe Masse de gaz évaporée par la surface A par unité de temps.
Γeff Masse de gaz effusée par unité de temps.
Γ_1 Masse de gaz arrivant par unité de temps dans le plan [I] en provenance de la surface liquide.
Γ'_1 Masse de gaz arrivant par unité de temps dans le plan [I] en provenance de la partie supérieure de la cellule.
Γ_2 Masse de gaz arrivant par unité de temps dans le plan [II] en provenance de la partie inférieure de la cellule.
Γ'_2 Masse gazeuse arrivant par unité de temps dans le plan [II] en provenance du couvercle de la cellule.
$\Gamma' c$ Masse gazeuse non condensée par unité de temps.
Θ Température en °C.
λ Libre parcours moyen en général à la température T sous la pression P.
λ_0 Libre parcours moyen dans les conditions normales (1 atm 0 °C).
μ Masse volumique du carbonate liquide.
μ_1 Pente de l'asymptote à la courbe $Q_{CO_2} = f(t)$.
μ_2 Pente de l'asymptote à la courbe $Q_{Na_2O} = f(t)$.
σ Diamètre moléculaire.
Σ Surface de séparation liquide-vapeur.
$\mathcal{T}e$ Temps nécessaire pour parvenir à l'état stationnaire.
$(\mathcal{T}e)u$ Temps nécessaire pour parvenir au titre molaire $N_1 = (N_1)_e u$.
φ Nombre de phases.
$\varnothing_1$, $\varnothing_2$, $\varnothing_3$, $\varnothing_4$, $\varnothing_5$ Cellules de diamètres 1, 2, 3, 4 et 5 mm.
$d\omega$ Angle solide sous lequel on voit dS′, de, dS.
$d\omega'$ Angle solide sous lequel on voit dS, de, dS′.
Ω Grandeur définie par la relation $\Omega = 10^{-2}\ q_{tot}\ \dfrac{\sqrt{T}}{f}$
Ωi Valeur de Ω pour la cellule $\varnothing_i$.
Ωo Valeur extrapolée de Ω pour $f = 0$.

Remarque. — Certaines notations ne figurent pas sur cette liste, leur signification étant évidente à partir de la définition générale, en particulier en ce qui concerne les pressions partielles $(Pe)_{CO_2}$, $(Pe)_{Na}$, $(Pe)_{O_2}$, $(Pm)_{CO_2}$, $(Pm)_{Na}$, $(Pm)_{O_2}$, $(Po)_{CO_2}$, $(Po)_{Na}$, $(Po)_{O_2}$, les pressions $(Pm)_{tot}$, $(Pm)_{Na_2CO_3}$ (*théorique*), les débits q_{CO_2}, q_{Na}, q_{NaO_2}, q_{O_2} et les libres parcours moyens $(\lambda)_{CO_2}$, $(\lambda)_{Na}$, $(\lambda)_{O_2}$, $(\lambda_0)_{CO_2}$, $(\lambda_0)_{Na}$ et $(\lambda_0)_{O_2}$.

Que M. le Professeur Brusset trouve ici l'expression de ma profonde gratitude en remerciement des conseils et des directives qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de cette étude dont il a accepté d'assurer le patronnage.

Je tiens éaglement à adresser mes respectueux remerciements à M. le Professeur Amiel de l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen et à Mlle le Professeur Quintin qui a bien voulu s'intéresser à ce travail.

PLAN D'ENSEMBLE

Index des notations ..... 1 à 111

Première Partie. — **Étude bibliographique** 1

Deuxième Partie. — **Étude théorique** 5

Troisième Partie. — **Étude de l'appareillage** 41

Quatrième Partie. — **Étude des résultats** 69

Conclusion 101

Annexe 103

Bibliographie 105

Table des matières 107

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Une recherche bibliographique systématique (*Chemical Abstracts*, Pascal, Mellor, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer) a conduit, outre l'article servant de base à notre travail, à un petit nombre de publications, très anciennes pour la plupart, et dont les résultats ne comportent pas ou peu d'essais de résolution théorique. La caractéristique dominante de ces études est l'empirisme des méthodes de mesures, et par là même, l'imprécision des valeurs auxquelles on aboutit.

Les données concernant la décomposition des carbonates alcalino-terreux sont très complètes (Méthode des exposants d'Andrussow (4), Équation des transferts simultanés de masse et de chaleur de Narsimhan (5), Étude de l'activité du carbonate de calcium dans les mélanges de sels fondus (7)), mais n'offrent guère de méthode d'étude adaptable à notre problème.

Par ailleurs, d'autres travaux se rapportant aux réactions du carbonate de sodium, Na_2CO_3 avec différents corps tels que silice SiO_2 (Influence de la pression d'anhydride carbonique CO_2 (6), vitesses de réactions (9), (10)), bioxyde de titane TiO_2 (vitesses de réactions (8)), silicium (11), titane, vanadium et zirconium (12), nous ont fourni quelques données chimiques et thermodynamiques.

Les seules publications relatives à la dissociation du carbonate de sodium sont celles de Lebeau (13), Johnston (14), Howarth et Turner (15) et, plus récemment, Janz et Lorenz (16).

Lebeau (13) a chauffé, après un vide préalable, le carbonate de sodium dans un creuset de platine contenu dans un tube de porcelaine. Il a observé les pressions suivantes en fonction de la température :

Température °C	Pression mm Hg	Température °C	Pression mm Hg
700	1	1 050	16
730	1,5	1 080	19
820	2,5	1 100	21
880	10	1 150	28
990	12	1 180	38
1 010	14	1 200	41

Cependant, il a constaté que la réaction n'était pas réversible, la majeure partie de l'oxyde de sodium Na_2O formé se combinant avec la porcelaine du tube, ce qui crée une source d'erreur. Néanmoins, cette constatation laisse supposer qu'il y a eu volatilisation partielle de l'oxyde Na_2O formé. Par ailleurs, Lebeau a admis qu'une solubilité de l'oxyde de sodium Na_2O dans le carbonate Na_2CO_3 était possible. Il faut ajouter à cela enfin, que la pression régnant dans une enceinte chauffée à haute température est toujours très difficile à mesurer directement, avec précision.

Johnston (14) a amélioré la méthode de Lebeau en utilisant un long tube de platine de manière à supprimer les inconvénients de la corrosion due à l'oxyde Na_2O. Sa méthode de mesure de la pression était ingénieuse et consistait à appliquer de part et d'autre d'un manomètre à mercure en U placé à côté du four la pression à mesurer et une pression telle que le niveau soit le même dans les deux branches. Il restait à mesurer cette contrepression égale par définition à la grandeur à déterminer, avec toute la précision désirable. Il obtint les résultats suivants :

Température °C	Pression mm Hg
660	1,7
765	2,9
857	3,9
920	4,6
975	5,7

Cependant, Johnston ne tint pas compte, lui non plus, de la bivariance possible de l'équilibre

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$$

Comme dans l'étude précédente, la méthode de mesure, bien que perfectionnée, n'offre pas entière satisfaction. Il est néanmoins troublant de constater que ces essais conduisent à une correspondance à peu près linéaire entre les logarithmes de la pression relevée et de la température absolue. Nous essayerons de donner une interprétation de cette correspondance dans la deuxième partie consacrée à l'étude théorique de l'équilibre.

Howarth et Turner (15) ont travaillé dans un domaine plus vaste de températures et ce, à deux points de vue différents : Étude de l'évaporation (essais dynamiques) d'une part, et de la dissociation (essais statiques) d'autre part.

Ils ont ainsi observé que la perte en poids par évaporation était influencée par les dimensions du creuset de platine, la quantité de matière mise en jeu, la nature et les mouvements gazeux de l'atmosphère en présence du bain de carbonate de sodium fondu.

Ils ont constaté, d'autre part, que la pression de dissociation relevée dépendait de la nature du tube-laboratoire dans lequel était disposé le creuset de platine. Par un raisonnement analogue à celui fait par Lebeau, ils ont estimé que les résultats, dans le cas où le tube est en quartz, sont faussés vraisemblablement à cause de la combinaison silice SiO_2-oxyde de sodium Na_2O. Ceci les a incités à utiliser un tube-laboratoire de platine assez long recevant directement l'échantillon de carbonate. Ils ont pu, grâce à cela, observer la réabsorption totale du gaz carbonique CO_2 lorsque la température baisse, ce qui semble prouver la réversibilité de l'équilibre

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$$

D'où les résultats qui suivent :

1) pour un tube-laboratoire en quartz :

Température °C	Pression mm Hg	Température °C	Pression mm Hg
750	1	900	6,5
800	2,5	950	13
850	4,5	1 000	20

2) pour un tube-laboratoire en platine :

Température °C	Pression mm Hg	Température °C	Pression mm Hg
950	0	1 250	21,5 ± 0,5
1 000	1,5 ± 0,5	1 350	29 ± 1
1 050	3 ± 0,5	⋮	
1 100	5,5 ± 1	1 700	760
1 150	8,5 ± 0,5	Extrapolation	

En ce qui concerne la dernière série d'essais effectués avec le tube de platine, Howarth et Turner ont tracé la courbe représentant le logarithme de la pression en fonction du logarithme de la température absolue. Comme Johnston, ils ont trouvé une droite. Leurs résultats semblent déjà mieux élaborés bien que le problème de la mesure des pressions ne soit pas résolu de façon convenable (par exemple erreur supérieure à 30 % à 1 000 °C). De plus, ils se sont contentés d'appliquer à l'équilibre la théorie de la dissociation des carbonates du groupe II du type :

$$\underset{\text{solide}}{M_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{solide}}{M_2O} + \underset{\text{gaz}}{CO_2}$$

ce qui, en effet, conduit à une correspondance biunivoque entre la température absolue et la pression.

Janz et Lorenz (16) enfin, sans donner d'indications précises sur l'appareillage utilisé, ont mesuré à l'aide d'une méthode mettant en œuvre une balance analytique pouvant fonctionner sous une atmosphère contrôlée les températures de dissociation — c'est-à-dire celles où la perte en poids devient discernable — en fonction d'une contrepression de gaz carbonique CO_2 imposée. Ils obtinrent les chiffres suivants :

Température °C	Pression mm Hg
840	0
858	8
885	15

Il est difficile d'apporter une quelconque critique à ces résultats puisque la description détaillée de l'appareillage n'a pas été publiée. Il apparaît néanmoins que ces chiffres sont très différents de ceux qui ont été mentionnés dans les travaux précédents. Là encore, il ne semble pas qu'il ait été tenu compte de l'éventualité de la divariance de l'équilibre.

Janz et Lorenz ont en outre travaillé sous différentes atmosphères (gaz carbonique, azote sec, azote humide, air sec) et observé les pertes en poids résultantes à 1 000 °C. Comme Lebeau l'avait déjà mentionné, la vapeur d'eau accroît dans des proportions considérables la perte en poids en favorisant la formation de soude. Ces essais ne fournissent que des indications utiles pour la pratique mais qui ne donnent lieu à aucun développement théorique susceptible de pouvoir nous aider.

En conclusion de cette étude bibliographique sommaire, nous ne pouvons que constater l'importance de l'intervalle de dispersion des résultats (Planche 1). Les quelques tentatives d'ébauche théorique ont surtout eu pour but semble-t-il, de découvrir une formule pratique permettant de trouver la valeur de la pression de dissociation à une température donnée. Nous essayerons cependant, au cours de l'étude théorique qui va suivre, de donner une interprétation de la corrélation observée par Johnston et Howarth et Turner entre les logarithmes de la pression et de la température absolue. Nous nous appuyerons sur les mêmes hypothèses que Motzfeldt (17) dont la publication nous a servi de base pour la conduite de ce travail et qui donne lieu au développement de la deuxième partie.

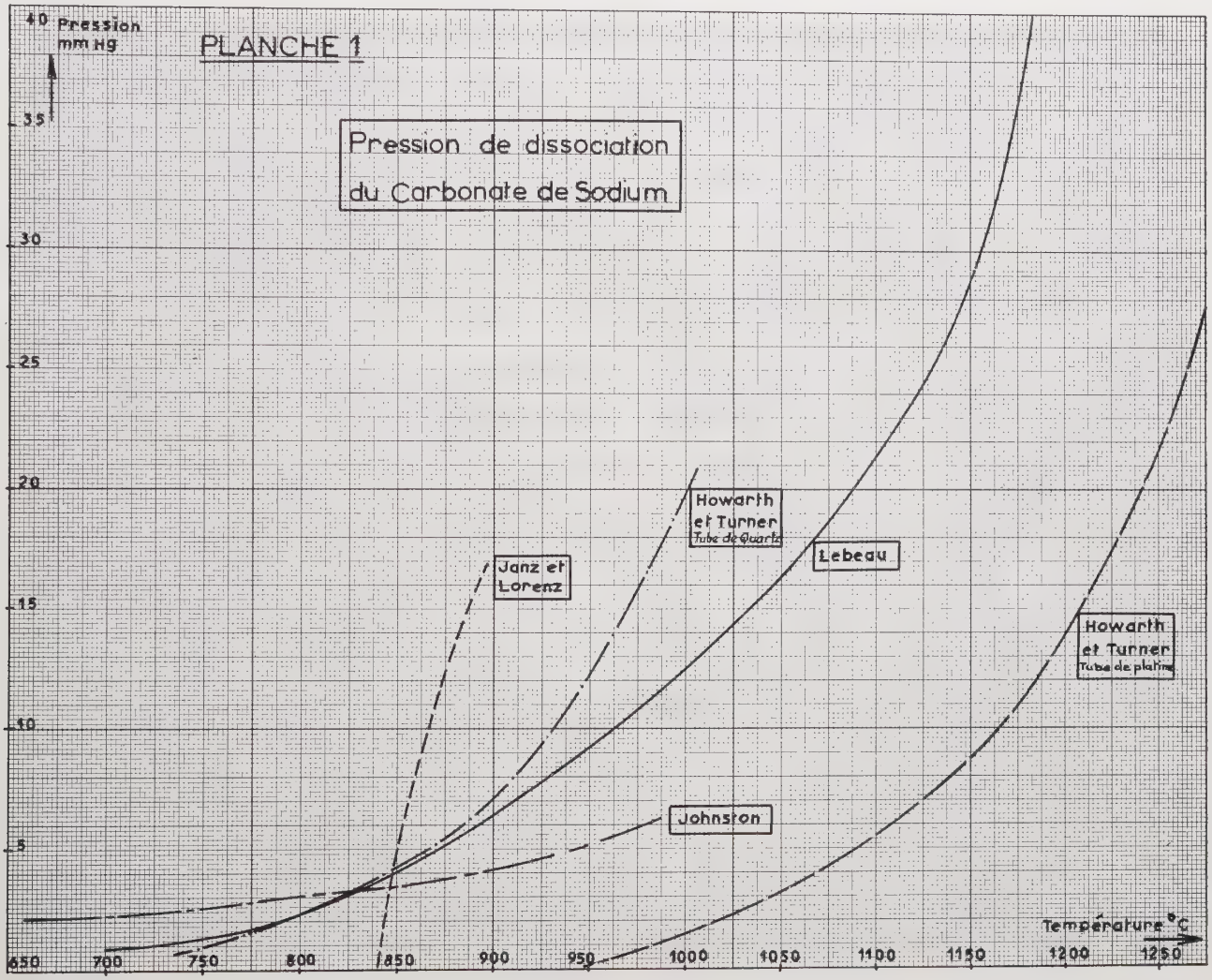


PLANCHE 1
Pression de dissociation du Carbonate de Sodium
Pression mm Hg
40
35
30
25
20
15
10
5
Howarth et Turner Tube de Quartz
Janz et Lorenz
Lebeau
Howarth et Tunner Tube de platine
Johnston
Température °C
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
1250

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE

II.1. — CHOIX DES HYPOTHESES FONDAMENTALES

Pour la conduite de cette étude, nous allons admettre que la décomposition du carbonate de sodium liquide a lieu suivant le schéma ci-dessous :

$$\underset{\text{solution}}{Na_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{solution}}{Na_2O} + \underset{\text{gaz}}{CO_2} \qquad \text{Réaction } (R_1)$$

avec, en même temps :

$$\underset{\text{solution}}{Na_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gaz}}{2Na} + \underset{\text{gaz}}{1/2\ O_2} \qquad \text{Réaction } (R_2)$$

ce qui revient à faire les hypothèses suivantes :

a) solubilité de l'oxyde Na_2O dans le carbonate liquide Na_2CO_3,

b) dissociation de l'oxyde Na_2O en éléments simples gazeux : sodium Na et oxygène O_2,

c) monoatomicité du sodium Na gazeux.

Il semble possible d'admettre (69) que l'oxyde de sodium Na_2O est soluble dans le carbonate Na_2CO_3 liquide ; l'expérience prouvera en effet que les titres molaires en oxyde Na_2O auxquels on aboutit sont plutôt faibles (de l'ordre de 1 %).

Par ailleurs, Brewer, Margrave et Mastick (18, 19, 20) utilisant la méthode d'effusion de Knudsen (21), ont vérifié les conclusions relatives à leur théorie concernant l'étude détaillée des énergies mises en jeu par les liaisons atomiques au sein des molécules d'oxydes alcalins. Ils ont en outre calculé les pressions partielles d'équilibre des diverses fractions mises en jeu et trouvé que, mis à part l'oxyde de lithium Li_2O, les pressions des oxydes alcalins M_2O étaient négligeables devant les pressions des corps simples M (gaz) et O_2 :

$$\left(\frac{P_{M_2O}}{P_M} \simeq 2.10^{-9} \text{ pour le sodium par exemple}\right)$$

Ils ont pu vérifier que le rapport existant entre les pressions partielles d'équilibre de l'oxygène et du métal à l'état gazeux était égal à 4 ce qui, semble-t-il, nous permet d'adopter le schéma (R_2) du type :

$$M_2O \rightleftarrows 2M + 1/2\ O_2$$

Enfin, des travaux portant sur l'étude de la vitesse du son dans un mélange contenant de la vapeur de sodium et sur la densité de cette vapeur ont montré que 'on pouvait admettre la monoatomicité du sodium gazeux bien que l'on ait constaté la présence d'une faible quantité de molécules diatomiques (22).

Ces considérations permettent de justifier le choix de nos hypothèses, ce qui conduit au développement théorique qui va suivre.

II.2. — DONNEES THERMODYNAMIQUES

La littérature semble assez abondante en matière de données thermiques et thermodynamiques concernant les corps mis en jeu par le processus de dissociation : carbonate de sodium Na_2CO_3, oxyde de sodium Na_2O, anhydride carbonique CO_2, sodium Na gazeux, oxygène O_2.

En premier lieu, il importe de connaître la température de fusion du carbonate Na_2CO_3 puisqu'en fait notre étude voit son champ limité inférieurement par le changement d'état. D'ailleurs, la dissociation n'a été reconnue sensible qu'aux températures supérieures au point de fusion (16). Parmi les différentes valeurs indiquées dans la littérature, nous retiendrons la plus récente : 858 ± 1 °C (23). Il est peu probable, bien que nous travaillions sous vide poussé au cours du processus d'effusion, et malgré la présence d'une faible quantité d'oxyde de sodium Na_2O dans le carbonate fondu, que le point de fusion varie beaucoup.

En second lieu, nous ne tiendrons compte que des données utiles à la conduite de ce travail, c'est-à-dire : chaleur de formation à l'état standard $\Delta H°_T$, entropie à l'état standard $S°_T$ et énergie libre à l'état standard $\Delta G°_T$.

Ainsi pour le carbonate Na_2CO_3 (24) :

$$\Delta G°_T \text{ kcal/môle} =$$
$$= 10^{-3}\left[-316\,400 - 18{,}91\ T \log T + 3{,}33.10^{-3}.T^2 + 164{,}2.T - \frac{58\,400}{T}\right]$$

à la température T exprimée en °K.

Pour l'oxyde Na_2O :

$$\Delta H°_{298} = -99{,}4 \text{ kcal/môle} \qquad (25)$$
$$S°_{298} = 17{,}4 \text{ cal/degré.môle} \qquad (23)$$

à la température de 25 °C (T = 298 °K).

$$\Delta G°_T \text{ kcal/môle} =$$
$$= 10^{-3}\left[-153\,500 - 11{,}65\ T \log T + 117{,}6\ T\right] \qquad (24)$$

Pour l'anhydride carbonique CO_2 (24) :

ΔG°_T kcal/môle =

$$= 10^{-3} [-94\,110 + 1{,}38\,T.\log T - 0{,}65.10^{-3}\,T^2 + 0{,}11.10^{-6}\,T^3 - 3{,}74\,T]$$

Pour le sodium Na à l'état gazeux :

$$\Delta H^\circ_{298} = 25{,}98 \text{ kcal/môle} \quad (25)$$
$$S^\circ_{298} = 36{,}72 \text{ cal/degré.môle} \quad (25)$$

à la température de 25 °C (T = 298 °K).

Enfin, pour l'oxygène O_2 :

$$\Delta H^\circ_{298} = 0$$
$$S^\circ_{298} = 49 \text{ cal/degré.môle} \quad (26)$$

à la température de 25 °C (T = 298 °K).

Il importe toutefois de préciser que ces valeurs ont été choisies parmi de nombreuses autres (19, 20, 27, 28, 29, 30, 31), le seul critère invoqué dans ce choix étant la date de parution des publications correspondantes. Les données ci-dessus sont suffisantes pour la conduite de l'étude préliminaire. Cependant, et bien que cela sorte quelque peu du domaine que nous nous sommes fixé, nous pouvons mentionner les travaux de Ginzburg (32, 33) sur la chaleur spécifique et les fonctions thermodynamiques du carbonate de sodium à différentes températures, ce qui l'a conduit à reconnaître plusieurs zones distinctes de variations pour ces fonctions.

II.3. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE PROPREMENT DIT

II.3.1. — Étude de la variance

Imaginons une enceinte isotherme fermée au sein de laquelle aura été fondue (température supérieure à 858 °C) une certaine quantité de carbonate de sodium après un vide préalable. Supposons que l'équilibre soit atteint ; nous sommes en présence de deux phases :

— une phase liquide composée de carbonate Na_2CO_3 et d'oxyde Na_2O,

— une phase gazeuse composée d'anhydride carbonique CO_2, d'oxygène O_2 et de sodium Na.

Si φ est le nombre de phases : $\varphi = 2$.

Dans cette enceinte, nous dénombrons 5 corps purs : carbonate Na_2CO_3, oxyde Na_2O, anhydride carbonique CO_2, oxygène O_2 et sodium Na. Il existe deux relations (R_1) et (R_2) entre ces 5 corps purs (Section II.1).

Par ailleurs, comme l'équilibre est obtenu à partir de carbonate seul chauffé après avoir été mis sous vide, les pressions partielles d'équilibre de sodium et d'oxygène seront dans le rapport 4 (Section II.1).

Au total donc, 3 relations lient les 5 corps. Si c désigne le nombre de constituants indépendants, $c = 5 - 3 = 2$.

On sait que la variance v est donnée par la relation :

$$v = c + 2 - \varphi$$

d'où :

$$v = 2$$

Dans les conditions que nous avons choisies, l'équilibre est bivariant, c'est-à-dire que nous devrons fixer un facteur physique autre que la température.

II.3.2. — Considérations thermodynamiques

II.32.1. — *Rappels concernant les équilibres*

Considérons un système de corps A_0, A_1, ..., A'_0, A'_1, ... en équilibre :

$$a_0A_0 + a_1A_1 + \ldots \rightleftarrows a'_0A'_0 + a'_1A'_1 + \ldots$$

a_{A_0}, a_{A_1}, ... $a_{A'_0}$, $a_{A'_1}$, ... étant les activités des corps A_0, A_1 ... A'_0, A'_1 ..., il existe entre ces activités la relation :

$$\frac{[a_{A'_0}]^{a'_0} \times [a_{A'_1}]^{a'_1} \times \ldots}{[a_{A_0}]^{a_0} \times [a_{A_1}]^{a_1} \times \ldots} = K \quad (34) \qquad [II.321.1]$$

ΔG°_T étant la variation d'énergie libre standard à la température T et R la constante des gaz parfaits (R = 1,987 cal/degré), K est tel que :

$$\text{Log}_e K = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT} \quad (36) \qquad [II.321.2]$$

II.32.2. — *Considérations sommaires sur les sels fondus*

D'une manière générale on considère les sels fondus comme des solutions électrolytiques très concentrées et entièrement dissociées (35, 36). Ces solutions se comportent très souvent de façon idéale (36, 37, 38), en particulier pour des mélanges comportant une très faible quantité de soluté. Il est donc possible dans ce cas d'assimiler activité et concentration.

Par ailleurs, Janz et Lorenz (16) ont admis l'hypothèse selon laquelle les carbonates alcalins M_2CO_3 sont complètement ionisés en ions $CO^{=}_3$ et M^+ avec en outre des « couples d'ions en contact « $(M^+CO^{=}_3)^-$ mis en évidence notamment dans le phénomène de conductance.

Enfin, dans son étude thermodynamique sur les mélanges de sels fondus, Winand (38) montre qu'il est possible de considérer ces mélanges sous deux aspects :

— soit sans analyser leur structure, en n'envisageant que la stoechiométrie moléculaire des composants,

— soit en tenant compte de la présence d'ions.

Dans le premier cas, on parle d'activités moléculaires des constituants du bain ; dans le second, d'activités des ions. Pour définir un état standard qui sera pris comme état de référence, on considère :

— la substance pure,

— la solution comportant une faible teneur du corps dissous.

Moyennant ces considérations, on aboutit à l'équation de Temkin (39) : soit un corps MX dissocié en ions M^+ et X^-, l'état de référence étant celui pour lequel MX est en équilibre avec ses ions (soit MX pur, soit MX infiniment dilué). a_{MX}, a_{M^+}, a_{X^-} désignant les activités respectives du constituant MX, du cathion M^+ et de l'anion X^-, on a, à toutes température et pression :

$$a_{MX} = a_{M^+} \times a_{X^-}$$

II.32.3. — *Application au mélange à étudier*

Dans le cas particulier d'un mélange comportant un ion commun (par exemple carbonate de sodium-oxyde de

sodium Na_2O) on démontre (38) que si la solution est idéale, l'activité a_{MX} est égale à la concentration molaire apparente de l'espèce MX c'est-à-dire la concentration molaire de l'espèce MX si elle n'était pas dissociée en ions M^+ et X^-. Ainsi nous nous affranchissons des phénomènes de dissociation ionique en ne tenant compte des composants qu'à l'état moléculaire. Dans ces conditions, l'application de la relation [II.321.1] aux équilibres :

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2 \qquad (R_1)$$
$$Na_2O \rightleftarrows 2Na + 1/2\ O_2 \qquad (R_2)$$

donne, K_1 et K_2 étant les constantes d'équilibre relatives à (R_1) et (R_2) :

$$\frac{a_{Na_2O} \times a_{Co_2}}{a_{Na_2CO_3}} = K_1 \quad \text{et} \quad \frac{(a_{Na})^2 \times \sqrt{a_{O_2}}}{a_{Na_2O}} = K_2$$

Remarque. — Le peroxyde de sodium Na_2O_2 ne serait pas stable dans les conditions de température et de pression auxquelles on opère (22). Nous n'avons donc pas à envisager sa présence dans le mélange fondu.

Les pressions partielles du sodium Na gazeux, de l'oxygène O_2 et de l'anhydride carbonique CO_2 sont très faibles, comme nous le verrons dans la quatrième partie consacrée à l'étude des résultats, de telle sorte que pression et fugacité sont égales pour chaque espèce. Par le choix d'un état standard convenable, les pressions et les activités peuvent être représentées par le même nombre (40).

En outre, la solution contenant une très faible quantité de soluté, et en fonction des renseignements récemment acquis sur les sels fondus (35, 38), on peut la considérer comme idéale, c'est-à-dire remplacer les activités par les titres molaires.

N_1 et N_2 désignant les titres molaires dans la solution respectivement de l'oxyde de sodium et du carbonate de sodium, nous obtenons finalement :

$$P_{CO_2} \frac{N_1}{N_2} = K_1 \qquad [II.323.1]$$

(avec $N_1 + N_2 = 1$) :

$$\frac{(P_{Na})^2 \sqrt{P_{O_2}}}{N_1} = K_2 \qquad [II.323.2]$$

(Les pressions partielles sont exprimées en atmosphères.)

Ces deux équations seront constamment utilisées sous cette forme au cours de l'étude théorique détaillée qui va suivre.

II.3.3. — Calcul des constantes d'équilibre

Nous utilisons la relation [II.321.2] :

$$\mathrm{Log}_e K = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}$$

Si ΔG°_T est exprimée en calories :

$$\log K = -\frac{\Delta G^\circ_T}{4{,}575 \cdot T}$$

Il reste à connaître la variation d'énergie libre ΔG°_T correspondant à chacune des réactions (R_1) et (R_2) pour calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2.

En ce qui concerne (R_1) :

$$\Delta G^\circ_{T(R_1)} = \Delta G^\circ_{T(Na_2O)} + \Delta G^\circ_{T(CO_2)} - \Delta G^\circ_{T(Na_2CO_3)}$$

ce qui donne, en utilisant les formules Sakai et Seiyama (24) :

$$\Delta G^\circ_{T(R_1)} = 10^{-3}\,[68\,790 - 50{,}34 \cdot T - 3{,}98 \cdot 10^{-3} T^2 + 0{,}11 \cdot 10^{-6} T^3 + 8{,}64 \cdot T \log T + \frac{58\,450}{T}$$

d'où :

$$\log K_1 = -\frac{\Delta G^\circ_{T(R_1)}}{4{,}575\,T} = -\frac{15\,036}{T} + 11 + 0{,}87 \cdot 10^{-3} T - 0{,}24 \cdot 10^{-7} T^2 - \frac{12\,700}{T^2} - 1{,}89 \log T$$

Nous traçons la courbe $\log K_1 = f(T)$ à l'aide de cette expression (Planche 2) ; nous constatons que les points sont à peu près situés sur une droite d'équation :

$$\log K_1 = 6{,}50 - \frac{15\,300}{T}$$

Motzfeldt (17) donne l'expression :

$$\log K_1 = 6{,}4 - \frac{16\,600}{T} \text{ à } 1{,}2 \text{ près}$$

ce qui définit un intervalle limité par deux droites parallèles (Planche 2). Toutefois, son calcul ne tient pas compte des chaleurs de transitions du carbonate de sodium, ce qui diminue $\log K_1$ puisque la variation d'énergie libre $\Delta G^\circ_{T(R_1)}$, calculée est supérieure à ce qu'elle est en réalité. Nous constatons graphiquement (Planche 2) que les deux expressions de $\log K_1$ sont compatibles dans le domaine de température 1 130-1 300 °K (la limite supérieure de 1 300 °K correspond à environ 1 030 °C qui est le maximum imposé par les possibilités du four électrique utilisé dans les essais (voir étude de l'installation dans la troisième partie).

Le problème est quelque peu plus complexe en ce qui concerne (R_2). En effet, d'après la définition de l'énergie libre (34) :

$$\Delta G^\circ_{T(R_2)} = \Delta H^\circ_{T(R_2)} - T\Delta S^\circ_{T(R_2)}$$

Cp_{Na}, Cp_{O_2}, Cp_{Na_2O} désignant les chaleurs spécifiques molaires à pression constante du sodium, de l'oxygène et de l'oxyde de sodium, si nous posons :

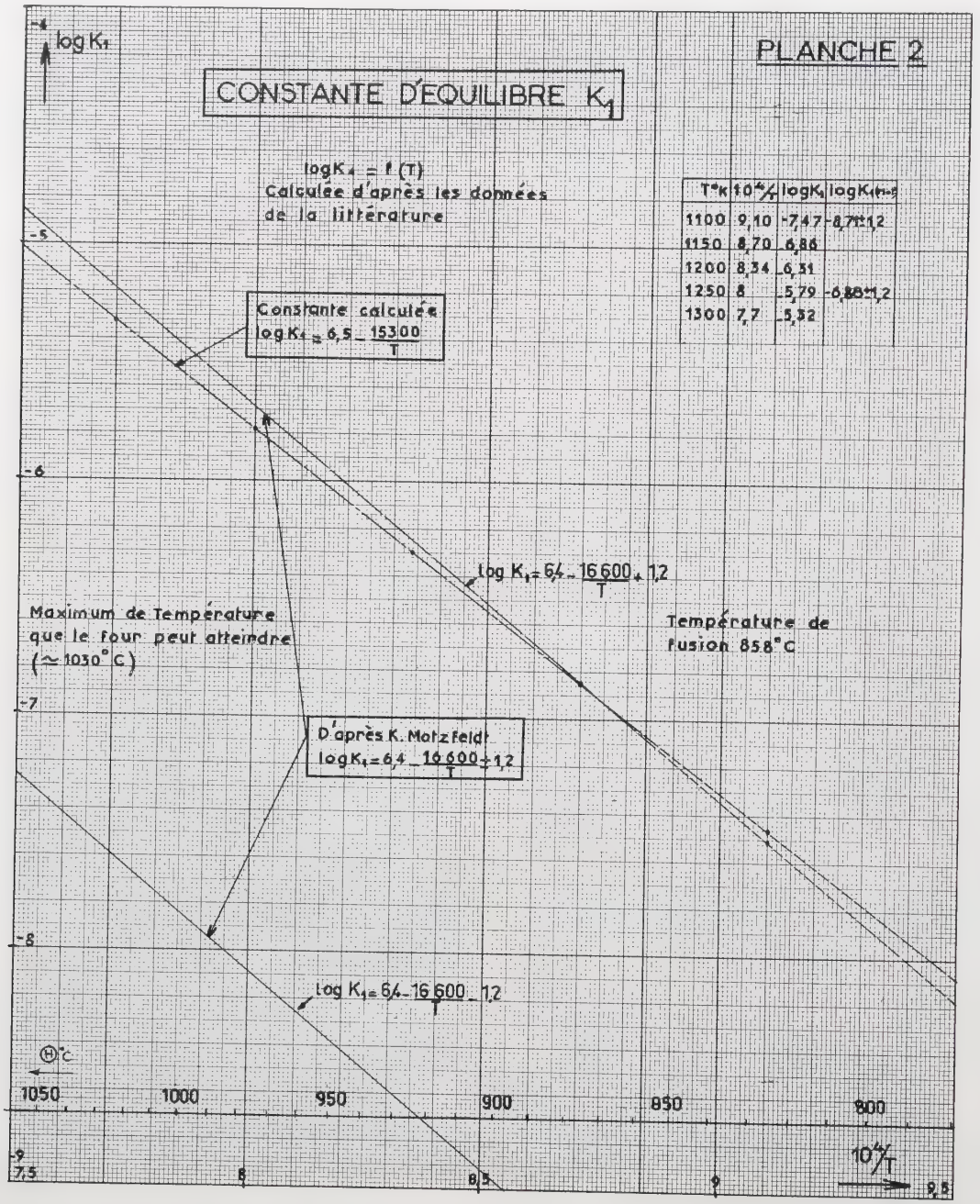
$$\Delta Cp_{(R_2)} = 2\,Cp_{Na} + 1/2\,Cp_{O_2} - Cp_{Na_2O}$$

nous aurons comme expressions pour les variations d'enthalpie $\Delta H^\circ_{T(R_2)}$ et d'entropie $\Delta S^\circ_{T(R_2)}$:

$$\Delta H^\circ_{T(R_2)} = \Delta H^\circ_{298(R_2)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp_{(R_2)}\, dT \qquad (34)$$

$$\Delta S^\circ_{T(R_2)} = \Delta S^\circ_{298(R_2)} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp_{(R_2)}}{T}\, dT \qquad (34)$$

Dans les expressions ci-dessus de $\Delta H^\circ_{T(R_2)}$ et de $\Delta S^\circ_{T(R_2)}$, on n'a pas tenu compte des changements d'état qui interviennent entre 298 °K et la température T considérée.



T°K	$10^4/T$	$\log K_1$	$\log K_{1(n-5)}$
1100	9,10	-7,47	-8,71±1,2
1150	8,70	6,86	
1200	8,34	6,31	
1250	8	5,79	-6,88±1,2
1300	7,7	5,32	

Pour résoudre complètement le problème il eut fallu connaître les chaleurs spécifiques avant et après changement d'état et les chaleurs latentes correspondant à ces changements d'état. Il se trouve que certaines de ces données manquent dans la littérature consultée. Nous ne nous contenterons que de la valeur approchée de la variation d'énergie libre standard $\Delta G°_{T(R_2)}$, c'est-à-dire :

$$\Delta G°_{T(R_2)} = \Delta H°_{298(R_2)} - T\Delta S°_{298(R_2)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp_{(R_2)}\, dT - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp_{(R_2)}}{T}\, dT \qquad (34)$$

En général, la quantité entre crochets est négligeable (34) car les deux termes, qui sont de signes contraires, se compensent de manière approchée.

Il reste donc :

$$\Delta G°_{T(R_2)} = \Delta H°_{298(R_2)} - T\Delta S°_{298(R_2)}$$

Comme :

$$\log K_2 = -\frac{\Delta G°_{T(R_2)}}{4,575 \cdot T}$$

il vient :

$$\log K_2 = \frac{\Delta S°_{298(R_2)}}{4{,}575} - \frac{\Delta H°_{298(R_2)}}{4{,}575 \cdot T}$$

Par ailleurs :

$$\Delta S°_{298(R_2)} = 2\, S°_{298(Na)} + 1/2\, S°_{298(O_2)} - S°_{298(Na_2O)}$$

$$\Delta H°_{298(R_2)} = 2\, \Delta H°_{298(Na)} + 1/2\, \Delta H°_{298(O_2)} - \Delta H°_{298(Na_2O)}$$

En remplaçant les fonctions thermodynamiques considérées par leurs valeurs (Section II.2), il vient :

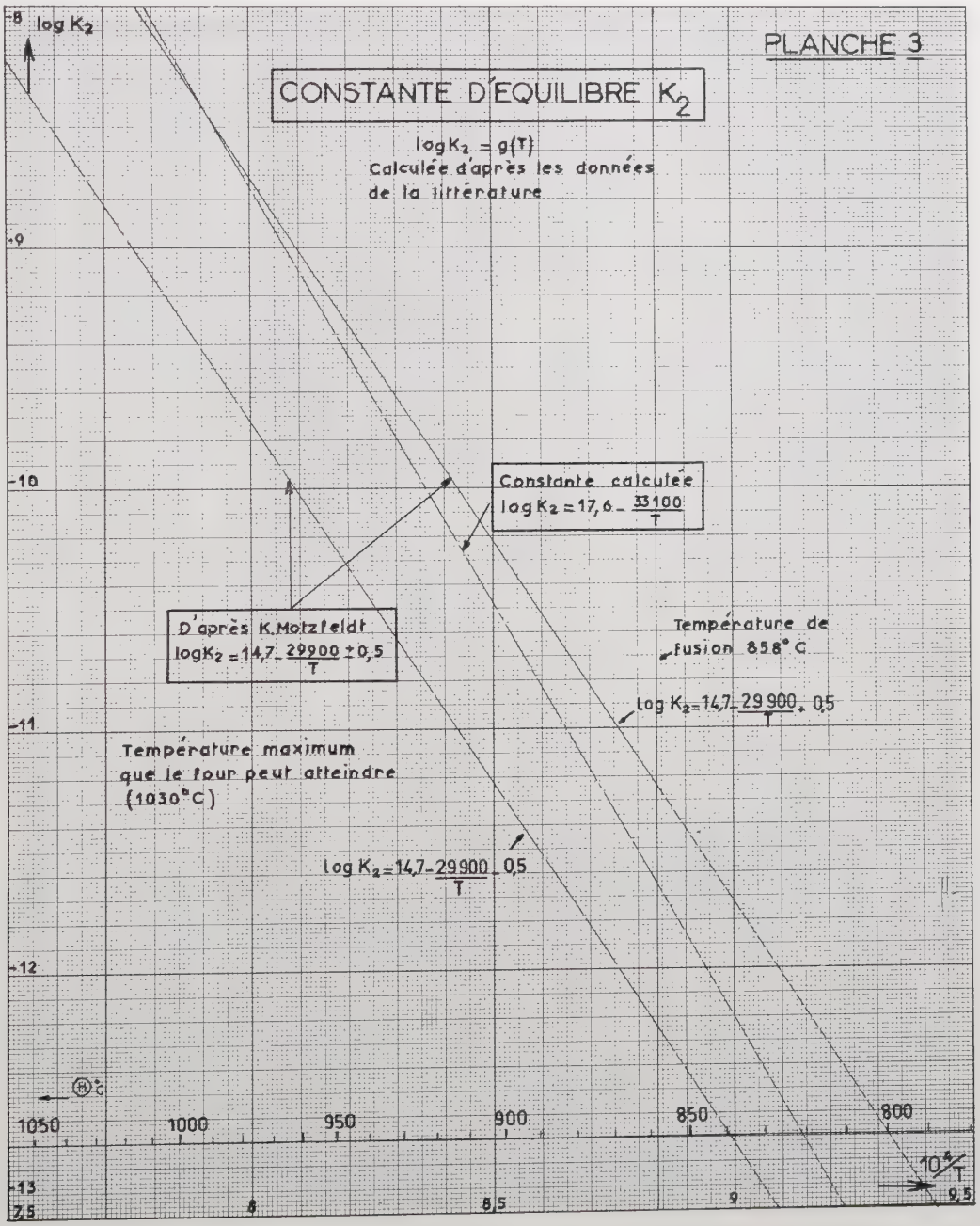
$\Delta S°_{298(R_2)}$ $\quad 2 \times 36{,}72 + \frac{49}{2} - 17{,}4 \quad 80{,}54$ cal

$\Delta H°_{298(R_2)}$ $\quad 2 \times 25{,}98 + 0 + 99{,}4 - 151{,}36$ kcal

$\Delta G°_T$ $\quad - 151\,360 - 80{,}54\ T$

d'où :

$$\log K_2 \quad 17{,}6 - \frac{33\,100}{T}$$



Cette expression peut être comparée à celle qui a été donnée par Motzfeldt (17) :

$$\log K_2 = 14{,}7 - \frac{29\,900}{T} \text{ à } 0{,}5 \text{ près}$$

Après avoir tracé ces différentes droites (Planche 3), nous constatons que les deux expressions de $\log K_2$ sont compatibles dans la zone de températures 1 130-1 300 °K.

Il était très important de connaître *a priori* l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre K_1 et K_2 ce qui rend possible l'étude qui va suivre.

II.3.4. — Application à l'étude de l'équilibre

Considérons à nouveau le système en équilibre décrit dans la Section II.3.1.

Dans la phase liquide il y a :

x_1 g de carbonate Na_2CO_3
x_2 g d'oxyde Na_2O

Dans la phase gazeuse il y a :

y_1 g d'anhydride carbonique CO_2
y_2 g de sodium Na
y_3 g d'oxygène O_2

Soit X g la masse totale de carbonate introduite avant chauffage ; évidemment :

$$X = x_1 + x_2 + y_1 + y_2 + y_3 \qquad [II.34.1]$$

Chaque môle de carbonate Na_2CO_3 dissociée a donné naissance à une môle d'anhydride carbonique CO_2 et à une môle d'oxyde Na_2O. L'oxyde Na_2O existe dans la phase liquide (x_2) et dans la phase gazeuse ($y_2 + y_3$). Par suite :

$$\frac{y_1}{M_{CO_2}} = \frac{x_2 + y_2 + y_3}{M_{Na_2O}}$$

comme :

$$M_{CO_2} = 44 \qquad \text{et} \qquad M_{Na_2O} = 62$$

$$\frac{y_1}{44} = \frac{x_2 + y_2 + y_3}{62} \qquad [II\ 34.2]$$

Dans la phase gazeuse, les pressions de sodium Na et d'oxygène O_2 sont dans le rapport 4 puisque chaque môle d'oxyde Na_2O dissociée donne naissance à deux môles de sodium Na et 1/2 môle d'oxygène O_2.

$$\frac{y_2}{2\,M_{Na}} = \frac{y_3}{0{,}5\,M_{O_2}}$$

comme :

$$M_{Na} = 23 \qquad \text{et} \qquad M_{O_2} = 32$$

$$\frac{y_2}{46} = \frac{y_3}{16} \qquad [II.34.3]$$

Soit V_2 le volume, exprimé en litres, occupé par la phase gazeuse ; r_{CO_2}, r_{Na}, r_{O_2} désignant les constantes de Mariotte pour 1 g de l'anhydride carbonique CO_2, du sodium gazeux Na et de l'oxygène O_2, nous aurons, en appliquant l'équation des gaz parfaits à ces trois espèces :

$$P_{CO_2} = \frac{y_1}{V_2} . r_{CO_2} . T \qquad [II.34.4]$$

$$P_{Na} = \frac{y_2}{V_2} . r_{Na} . T \qquad [II.34.5]$$

$$P_{O_2} = \frac{y_3}{V_2} . r_{O_2} . T \qquad [II.34.6]$$

Remarque. — Dans le système d'unités choisi, les pressions seront exprimées en atmosphères, les températures en °K, les masses en grammes et les volumes en litres.

Pour une molécule-gramme de gaz parfait :

$$PV = RT$$

Dans les conditions normales :

$$P = 1 \text{ atm} \qquad V = 22{,}4 \text{ l} \qquad T = 273 \text{ °K}$$

d'où :

$$R = \frac{22{,}4}{273} \text{ atm l/°K}$$

Pour l'anhydride carbonique CO_2 :

$$r_{CO_2} = \frac{R}{M_{CO_2}} = \frac{22{,}4}{273 \times 44} = 1{,}87 . 10^{-3} \text{ atm l/g.°K}$$

Pour le sodium Na gazeux :

$$r_{Na} = \frac{R}{M_{Na}} = \frac{22{,}4}{273 \times 23} = 3{,}57 . 10^{-3} \text{ atm l/g.°K}$$

Les titres molaires N_1 d'oxyde Na_2O et N_2 de carbonate Na_2CO_3 dans la phase liquide sont donnés respectivement par les relations suivantes :

$$N_1 = \frac{\frac{x_2}{62}}{\frac{x_2}{62} + \frac{x_1}{106}} \qquad [II.34a]$$

$$N_2 = \frac{\frac{x_1}{106}}{\frac{x_2}{62} + \frac{x_1}{106}} \qquad [II.34b]$$

étant donné que x_1 et x_2 représentent respectivement les quantités de carbonate Na_2CO_3 et d'oxyde Na_2O dans la phase liquide, et sachant que :

$$M_{Na_2CO_3} = 106 \qquad \text{et} \qquad M_{Na_2O} = 62$$

Les équations [323.1] et [II.323.2] deviennent :

$$P_{CO_2} \frac{x_2}{x_1} = \frac{62}{106} K_1 \qquad [II.34.7]$$

$$(P_{Na})^2 (P_{O_2})^{1/2} \frac{x_1 + \frac{106}{62} x_2}{x_2} = \frac{106}{62} K_2 \qquad [II.34.8]$$

Au total, nous disposons de 8 équations ([II.34 de 1 à 8]) à 8 inconnues (x_1, x_2, y_1, y_2, y_3, P_{CO_2}, P_{Na}, P_{O_2}). Les paramètres à fixer arbitrairement sont : la température T, la masse totale X et le volume offert à la phase gazeuse V_2. L'équilibre semble donc trivariant bien que nous ayons montré que $v = 2$ (Section II.31). Nous allons voir en effet que le choix de deux paramètres (la température T et le rapport $\frac{X}{V_2}$) est suffisant pour définir le système proposé.

Posons :

$$x_1 = k_1 \, V_2$$

$$x_2 = k_2 \, V_2$$

$$y_1 = k'_1 \, V_2$$

$$y_2 = k'_2 \, V_2$$

$$y_3 = k'_3 \, V_2$$

k_1, k_2, k'_1, k'_2, k'_3 représentent des quantités en grammes par litre de volume de la phase gazeuse respectivement de carbonate Na_2CO_3 liquide, d'oxyde de sodium Na_2O, d'anhydride carbonique CO_2, de sodium gazeux Na et d'oxygène O_2.

Au lieu de résoudre l'ancien système :

Ancien système

$$\left\{\begin{array}{ll}
X = x_1 + x_2 + y_1 + y_2 + y_3 & [II.34.1] \\
\frac{y_1}{44} = \frac{x_2 + y_2 + y_3}{62} & [II.34.2] \\
\frac{y_2}{46} = \frac{y_3}{16} & [II.34.3] \\
P_{CO_2} = \frac{y_1}{V_2} r_{CO_2} T & [II.34.4] \\
P_{Na} = \frac{y_2}{V_2} r_{Na} T & [II.34.5] \\
P_{O_2} = \frac{y_3}{V_2} r_{O_2} T & [II.34.6] \\
P_{CO_2} \frac{x_2}{x_1} = \frac{62}{106} K_1 & [II.34.7] \\
(P_{Na})^2 \sqrt{P_{O_2}} \frac{x_1 + \frac{106}{62} x_2}{x_2} = \frac{106}{62} K_2 & [II.34.8]
\end{array}\right.$$

nous allons étudier le nouveau système de 8 équations à 8 inconnues (k_1, k_2, k'_1, k'_2, k'_3, P_{CO_2}, P_{Na}, P_{O_2}) qui se déduit maintenant du précédent :

Nouveau système

$$\left\{\begin{array}{ll}
\frac{X}{V_2} = k_1 + k_2 + k'_1 + k'_2 + k'_3 & [II.34.1'] \\
\frac{k'_1}{44} = \frac{k_2 + k'_2 + k'_3}{62} & [II.34.2'] \\
\frac{k'_2}{46} = \frac{k'_3}{16} & [II.34.3'] \\
P_{CO_2} = k'_1 r_{CO_2} T & [II.34.4'] \\
P_{Na} = k'_2 r_{Na} T & [II.34.5'] \\
P_{O_2} = k'_3 r_{O_2} T & [II.34.6'] \\
P_{CO_2} \frac{k_2}{k_1} = \frac{62}{106} K_1 & [II.34.7'] \\
(P_{Na})^2 \sqrt{P_{O_2}} \frac{k_1 + \frac{106}{62} k_2}{k_2} = \frac{106}{62} K_2 & [II.34.8']
\end{array}\right.$$

Nous constatons que pour résoudre ce système, il est nécessaire de connaître les deux paramètres T et $\frac{X}{V_2}$ ce qui est en accord avec la bivariance de l'équilibre.

Nous allons étudier les variations de k'_1 et k'_2 en fonction de la température T d'une part et du titre molaire N_1 en oxyde de sodium dans la phase liquide d'autre part. Nous analyserons ensuite les conséquences de cette étude sur les travaux qui ont été mentionnés dans la première partie et nous en déduirons les critères qui ont motivé notre préférence pour la méthode d'effusion.

— *Étude à titre constant*

D'après les hypothèses $P_{Na} = 4 P_{O_2}$. Les équations [II.323.1 et 2] deviennent :

$$P_{CO_2} \frac{N_1}{N_2} = K_1 \qquad [II.34.9]$$

$$\frac{(P_{Na})^{5/2}}{N_1} = 2K_2 \qquad [II.34.10]$$

Choisissons un titre molaire arbitraire $N_1 = 1\,\%$. Puisque l'on sait que $N_1 + N_2 = 1$, évidemment $N_2 = 0{,}99$. Les quantités que nous allons maintenant calculer, relatives à ce titre molaire de 1 % seront affectées de l'indice 1.

$$(P_{CO_2})_1 = 99 \, K_1$$

$$(P_{Na})_1 = (0{,}02 \, . \, K_2)^{2/5}$$

D'après [II.34.4' et 5'], il vient :

$$k'_{1(1)} = \frac{99 \, K_1}{r_{CO_2} \, . \, T} \qquad \text{et} \qquad k'_{2(1)} = \frac{(0{,}02 \, . \, K_2)^{2/5}}{r_{Na} \, . \, T}$$

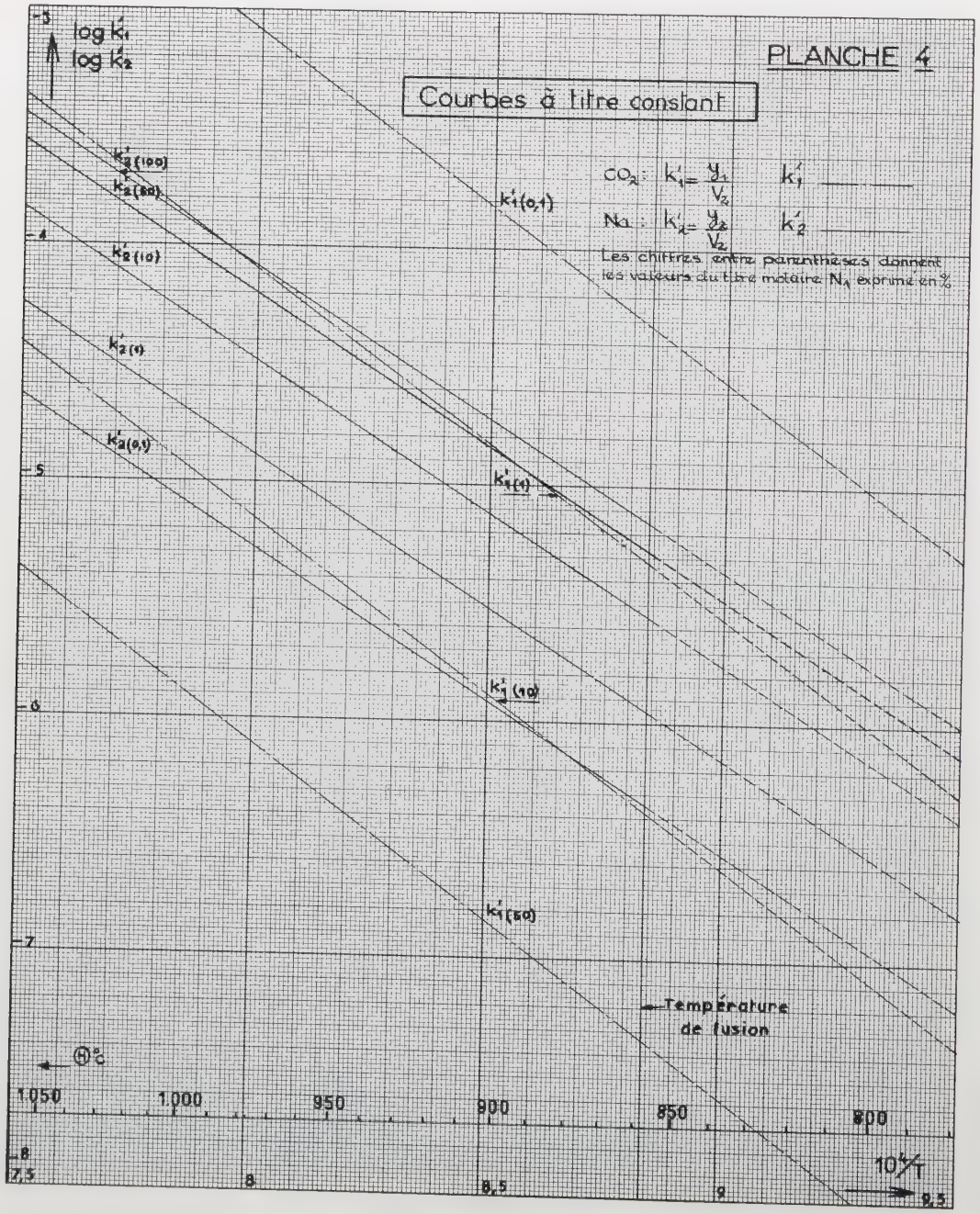
A partir des expressions de log K_1 et log K_2 calculées dans la Section II.33 nous obtenons, tous calculs faits :

$$\log k'_{1\,1} = 11{,}24 - \frac{15\,300}{T} - \log T$$

$$\log k'_{2\,1} = 8{,}81 - \frac{13\,240}{T} - \log T$$

Nous avons, sur la planche 4, représenté les variations de log $k'_{1(1)}$ et log $k'_{2(1)}$ en fonction de $\frac{10^4}{T}$. Nous obtenons des droites avec une bonne précision.

Le même calcul peut être refait pour d'autres valeurs du titre molaire N_1 en oxyde de sodium (0,1 %, 10 %, 50 %, etc.) ce qui nous conduit à tracer les deux réseaux de droites parallèles caractérisant les variations de k'_1 et k'_2 en fonction de la température pour les valeurs



précitées de N_1. Les équations correspondantes de ces droites sont (voir Planche 4) :

$$\log k'_1 = C^{te} - 1{,}47\,\frac{10^4}{T}$$

$$\log k'_2 = C^{te} - 1{,}28\,\frac{10^4}{T}$$

— *Étude à température constante*

D'après les équations [II.34.9 et 10], si le titre molaire en oxyde de sodium N_1 tend vers o, P_{CO_2} tend vers l'infini et P_{Na} vers o. D'une manière analogue, si N_1 tend vers l'unité, P_{CO_2} s'annule pendant que P_{Na} prend une valeur finie. Les variations de k'_1 et k'_2, quantités d'anhydride carbonique et de sodium gazeux par litre de volume offert à la phase gazeuse, seront semblables respectivement à celles de P_{CO_2} et P_{Na}. On trace les courbes représentant les variations de log k'_1 et log k'_2 en fonction de log 100 N_1 (N_1 titre molaire en oxyde de sodium dans la phase liquide) pour différentes températures. Les deux réseaux d'isothermes correspondant à log k'_1 et log k'_2 ainsi déterminés (Planche 5), sont obtenus à partir des données fournies par la Planche 4.

Reprenons l'équation [II.34.2'] :

$$\frac{k'_1}{44} = \frac{k_2 + k'_2 + k'_3}{62}$$

Lorsque la phase liquide existe, la quantité d'oxyde de sodium qui s'y trouve dissoute n'est pas nulle ; ceci veut dire que k_2, quantité d'oxyde de sodium par litre de volume offert à la phase gazeuse, est une grandeur positive. Donc :

$$\frac{k'_1}{44} > \frac{k'_2 + k'_3}{62}$$

D'après l'équation [II.34.3'] :

$$\frac{k'_3}{16} = \frac{k'_2}{46}$$

que l'on peut encore écrire :

$$\frac{k'_2}{46} = \frac{k'_2 + k'_3}{62}$$

l'inégalité précédente prend la forme :

$$\frac{k'_1}{44} > \frac{k'_2}{46}$$

Cette inégalité caractérise une condition d'existence de la phase liquide.

Sur la Planche 5, nous avons représenté les courbes : $\log \frac{k'_1}{44} = f(\log 100\, N_1)$ et $\log \frac{k'_2}{46} = g(\log 100\, N_1)$ respectivement en tirets courts et en traits mixtes. Remarquons que ces courbes se déduisent des courbes : $\log k'_1 = f(\log 100\, N_1)$ et $\log k'_2 = g(\log 100\, N_1)$ par des translations convenables.

Les intersections des isothermes correspondantes : $\log \frac{k'_1}{44} = f(\log 100\, N_1)$ et $\log \frac{k'_2}{46} = g(\log 100\, N_1)$ définissent des valeurs limites pour log 100 N_1, donc pour le titre molaire en oxyde de sodium N_1. Dans la représentation en coordonnées logarithmiques adoptée pour la Planche 5, les points d'intersection sont situés sur une courbe qui peut être considérée comme une droite dite droite des titres molaires limites. Nous justifions une telle appellation par le fait que ces points sont caractérisés par l'égalité :

$$\frac{k'_1}{44} = \frac{k'_2}{46}$$

Dans ce cas, nous avons vu que :

$$\frac{k'_1}{44} = \frac{k'_2 + k'_3}{62}$$

En reprenant l'équation [II.34.2'], il vient $k_2 = 0$ ce qui montre que pour des titres molaires en oxyde de sodium N_1 non nuls théoriquement, la quantité d'oxyde de sodium par unité de volume de la phase gazeuse est nulle. Reportons-nous à l'équation [II.34.7'] :

$$P_{CO_2}\frac{k_2}{k_1} = \frac{62}{106}K_1$$

Cette équation n'est valable pour $k_2 = 0$ que si $k_1 = 0$ c'est-à-dire s'il n'y a plus de carbonate dans la phase liquide.

En conclusion : il ne peut y avoir de phase liquide que dans un domaine limité par la droite des titres molaires limites, domaine au sein duquel, pour une température donnée, le titre molaire en oxyde de sodium N_1 doit être inférieur à la valeur limite précédemment définie.

Par ailleurs, la quantité k'_1 d'anhydride carbonique par unité de volume offert à la phase gazeuse est une fonction décroissante du titre molaire N_1 ; par contre, la quantité k'_2 de sodium gazeux par litre de volume offert à la phase gazeuse est une fonction croissante du titre molaire N_1 (Planche 5). Il est donc possible de trouver un domaine limité par un seuil fixé arbitrairement à 1 % au sein duquel la quantité :

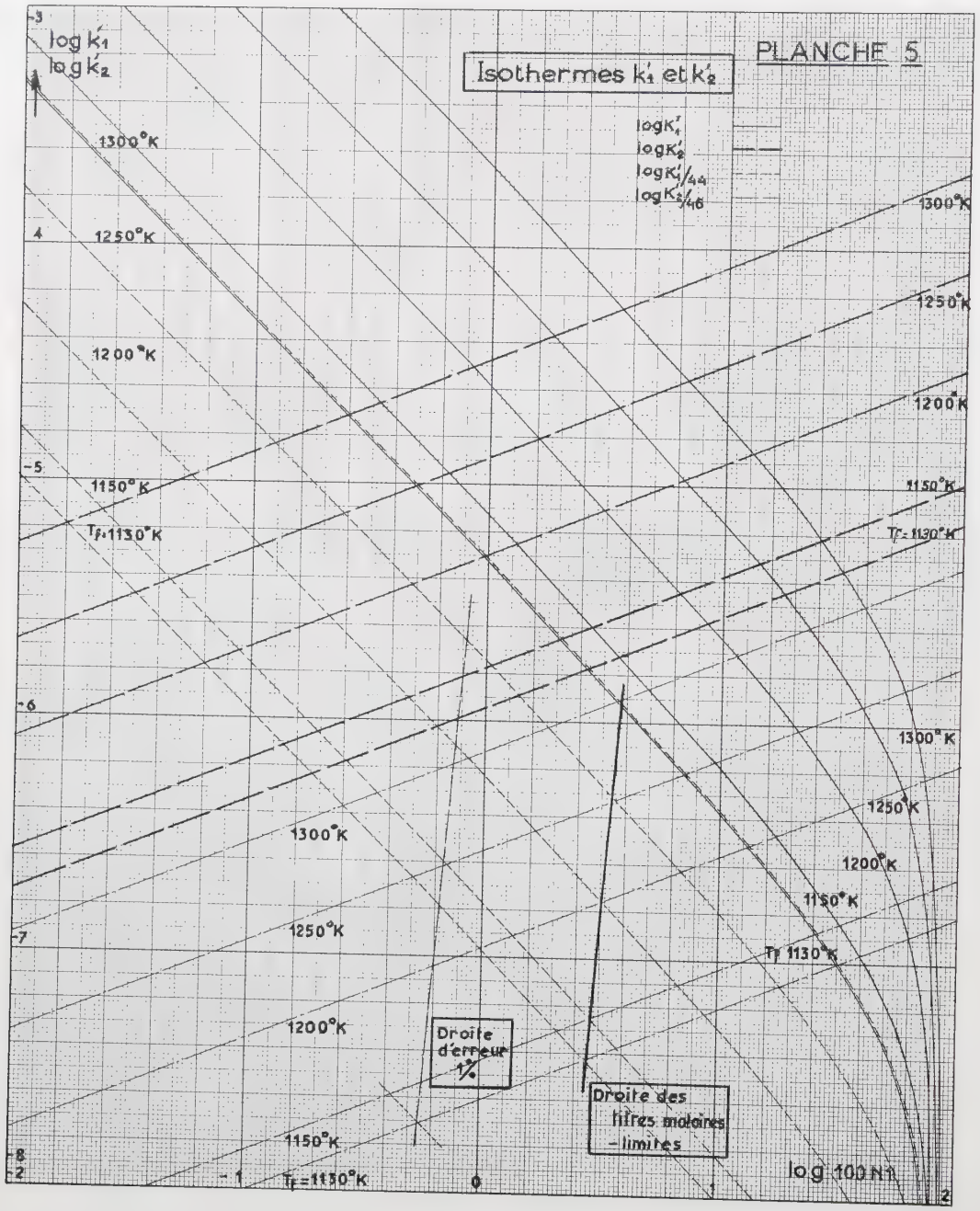
$$\frac{k'_2 + k'_3}{62}\ \text{(sodium gazeux et oxygène)}$$

est négligeable devant la quantité $\frac{k'_1}{44}$ (anhydride carbonique). Ce seuil est défini par l'égalité :

$$\frac{k'_2 + k'_3}{62} = \frac{1}{100}\,\frac{k'_1}{44}$$

Dans ces conditions, l'équation [II.34.2'] :

$$\frac{k'_1}{44} = \frac{k_2 + k'_2 + k'_3}{62}$$



peut prendre la forme simplifiée :

$$\frac{k'_1}{44} \simeq \frac{k_2}{62}$$

ou encore :

$$k_2 = \frac{62}{44} k'_1 \qquad [\text{II}.34.2'']$$

Le seuil précédemment défini par l'égalité :

$$\frac{k'_2 + k'_3}{62} = \frac{1}{100} \frac{k'_1}{44}$$

se détermine graphiquement sur la planche 5 de la même manière que le titre limite de disparition de la phase liquide étudié précédemment. Il suffit d'ailleurs d'en chercher un point (pour la température 1 130 °K par exemple), les autres points étant sur la parallèle à la

droite des titres molaires limites (droite d'erreur 1 % planche 5).

A l'issue de cette étude graphique nous constatons que pour des titres molaires N_1 assez faibles, les quantités de sodium gazeux et d'oxygène peuvent être négligées devant la quantité d'anhydride carbonique ce qui va nous permettre de trouver une relation unique entre la pression d'anhydride carbonique PCO_2, la constante d'équilibre K_1, la quantité totale de carbonate de sodium au départ X, la température T et le volume V_2 offert à la phase gazeuse.

Voyons auparavant quelle est la méthode de calcul dans le cas général. Choisissons arbitrairement un titre molaire $N_1 = 1$ % et une température T = 1 250 °K. Sur la planche 5, pour ces valeurs de N_1 et de T nous lisons :

$$\log \frac{k'_1}{44} = -5{,}74 = \bar{6}{,}26$$

et :

$$\log \frac{k'_2 + k'_3}{62} = -6{,}55 = \bar{7}{,}45$$

d'où :

$$\frac{k'_1}{44} = 1{,}8.10^{-6}\ g/l \qquad \text{et} \qquad \frac{k'_2 + k'_3}{62} = 0{,}29.10^{-6}\ g/l$$

soit :

$$k'_1 = 8.10^{-5}\ g/l \qquad \text{et} \qquad k'_2 + k'_3 = 1{,}8.10^{-5}\ g/l$$

L'équation [II.34.2'] :

$$\frac{k_2}{62} = \frac{k'_1}{44} - \frac{k'_2 + k'_3}{62}$$

donne :

$$\frac{k_2}{62} \simeq 1{,}5.10^{-6}\ g/l$$

d'où :

$$k_2 = 9{,}3.10^{-5}\ g/l$$

Or, d'après l'équation [II.34*a*] :

$$N_1 = \frac{\frac{k_2}{62}}{\frac{k_2}{62} + \frac{k_1}{106}}$$

il vient :

$$\frac{k_1}{106} = (100 - 1)\frac{k_2}{62}$$

d'où :

$$k_1 = 15{,}7.10^{-3}\ g/l$$

Finalement, d'après l'équation [II.34.1']

$$\frac{X}{V_2} = k_1 + k_2 + k'_1 + k'_2 + k'_3$$

$$= [1\,570 + 9{,}3 + 8 + 1{,}8]\ 10^{-5} \simeq 1\,590\ 10^{-5}\ g/l$$

Nous pouvons comparer cette valeur calculée du rapport $\frac{X}{V_2}$ de la masse totale de carbonate introduite au départ au volume V_2 offert à la phase gazeuse à la quantité k_1 de carbonate dans la phase liquide lorsque l'équilibre est atteint ramenée à 1 l du volume V_2 offert à la phase gazeuse. Les deux quantités ne diffèrent que de 2 % ce qui montre qu'en première approximation la masse totale de carbonate introduite au départ se retrouve dans la phase liquide quel que soit le volume V_2 offert à la phase gazeuse.

— *Cas de l'équation simplifiée*

Dans la zone des titres molaires inférieurs à ceux qui correspondent à la droite d'erreur 1 % (Planche 5), nous pouvons utiliser l'équation simplifiée [II.34.2"]

$$k_2 = \frac{62}{44} k'_1$$

qui permet d'exprimer directement la quantité k_2 représentant l'oxyde de sodium au sein de la phase liquide en fonction de la quantité k'_1 représentant l'anhydride carbonique dans la phase gazeuse. L'équation [II.34.9] prend la forme simplifiée :

$$PCO_2 . N_1 = K_1 \qquad [II.34.9']$$

puisque dans ces mêmes conditions le titre molaire N_2 du carbonate de sodium est très voisin de l'unité $N_2 \simeq 1$.

Corrélativement :

$$N_1 \simeq \frac{106}{62}\frac{k_2}{k_1}$$

d'après [II.34*a*]

Enfin :

$$PCO_2 = k'_1\, rCO_2\, T$$

d'après [II.34.4']

Les 4 équations ci-dessus permettent d'exprimer PCO_2 en fonction de k_1, K_1 et T en éliminant N_1, k'_1 et k_2. Tous calculs faits il vient :

$$PCO_2 = \sqrt{\frac{44}{106} K_1\, rCO_2\, T\, k_1}$$

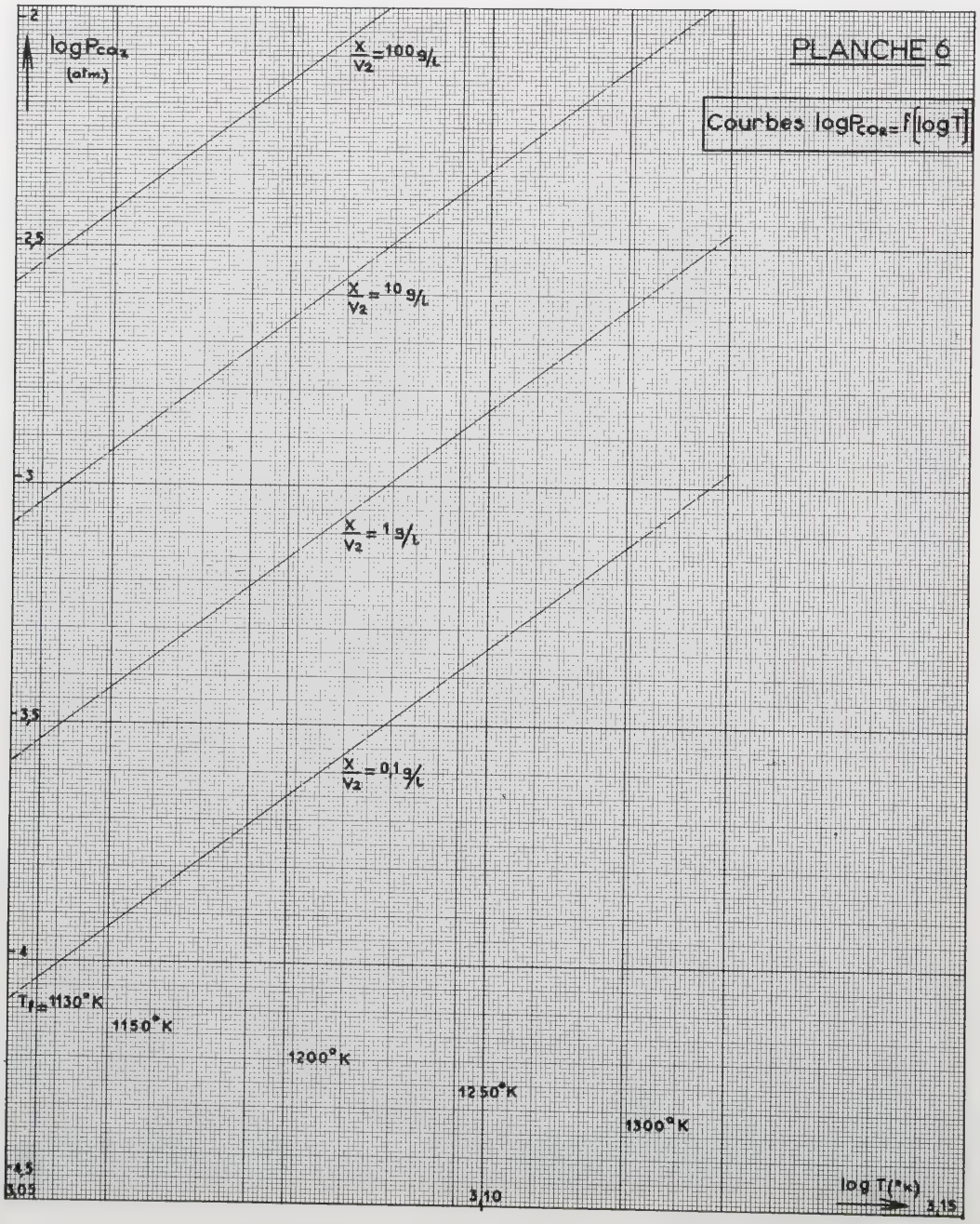
Dans ce domaine de faibles titres N_1, les quantités k_2, k'_1, k'_2 et k'_3 sont très petites devant k_1, ce qui justifie l'approximation $k_1 \simeq \frac{X}{V_2}$. Finalement, en remplaçant rCO_2 par sa valeur calculée précédemment on obtient :

$$PCO_2 = 2{,}78.10^{-2} \sqrt{K_1 \frac{X}{V_2} T} \qquad [II.34.11]$$

Pour $\frac{X}{V_2}$ fixé, la pression d'anhydride carbonique PCO_2 est fonction de la température seule. L'équation [II.34.11] peut s'écrire sous forme logarithmique en remplaçant K_1 par son expression calculée dans la Section II.3.3 :

$$\log PCO_2 = 1{,}69 + \frac{1}{2}\log T - \frac{7\,650}{T} + \frac{1}{2}\log \frac{X}{V_2}$$

Ainsi, nous sommes en mesure de tracer les courbes $P_{CO_2} = f(T)$ en coordonnées logarithmiques en choisissant différentes valeurs du rapport $\frac{X}{V_2}$. Sur la planche 6 nous constatons que la représentation peut être considérée comme linéaire avec une précision convenable. Nous retrouvons donc la correspondance mentionnée par Johnston (14) et Howarth et Turner (15). Néanmoins, la forme de l'équation [II.34.11] indique que les valeurs trouvées pour la pression d'anhydride carbonique P_{CO_2} peuvent différer sensiblement suivant la quantité $\frac{X}{V_2}$ (rapport entre la masse totale X et le volume V_2 offert à la phase gazeuse), ce qui expliquerait la disparité des résul-



tats. Il reste à savoir maintenant dans quelle mesure cette correspondance reste valable si le rapport $\frac{X}{V_2}$ varie. Pour cela nous allons calculer le rapport $\frac{X}{V_2}$ pour divers couples de valeurs du titre molaire N_1 et de la température T, au moyen de la méthode de calcul dont il a été précédemment question. Rappelons que pour des titres molaires inférieurs à ceux qui correspondent à la droite d'erreur définie planche 5 la quantité k_1 de carbonate de sodium liquide Na_2CO_3 par litre de volume de la phase gazeuse est très voisine de $\frac{X}{V_2}$ (X masse totale des corps mis en jeu dans l'équilibre ou encore masse de carbonate de sodium introduite au départ avant chauffage et V_2 volume offert à la phase gazeuse). Sur la planche 7 nous avons tracé les courbes $\frac{X}{V_2} = f$ (log 100 N_1) pour diverses températures. Nous retrouvons la droite des titres molaires limites qui précise le domaine d'existence de la phase liquide (les titres molaires supérieurs à ces valeurs limites sont incompatibles avec l'existence d'une phase liquide dans les conditions d'obtention de l'équilibre étudié). Nous retrouvons également la droite d'erreur 1 % fixant le domaine de validité de l'équation finale approchée [II.34.11]. Pour des titres inférieurs à ceux qui sont mis en évidence par cette droite d'erreur, nous pouvons appliquer les résultats de l'équation simplifiée [II.34.2″] qui conduit à l'équation [II.34.11] :

$$P_{CO_2} = 2{,}78 \cdot 10^{-2} \sqrt{K_1 \frac{X}{V_2}\, T}$$

ou à sa forme logarithmique :

$$\log P_{CO_2} = 1{,}69 + \frac{1}{2} \log T - \frac{7\,650}{T} + \frac{1}{2} \log \frac{X}{V_2}$$

Il apparaît, d'après les quelques renseignements fournis par les auteurs des précédents travaux (14, 15) que la quantité de carbonate introduite au départ était au moins égale à 1 g, le volume offert aux gaz étant notablement inférieur à 1 l. Nous pouvons donc estimer que ces auteurs ont travaillé au cours de leurs essais dans le domaine $\frac{X}{V_2} > 1$ g/l. Nous constatons sur la planche 7 que dans ce domaine nous pouvons appliquer les résultats de l'équation simplifiée, c'est-à-dire que l'on aboutit finalement à la correspondance linéaire entre log P_{CO_2} et log T.

En résumé : nous sommes partis d'hypothèses assez différentes de celles des auteurs précités, en particulier en ce qui concerne la variance de l'équilibre, et nous avons pu justifier, semble-t-il, l'allure générale de leurs résultats (correspondance linéaire dont il a été fait mention ci-dessus).

L'équation [II.34.11] :

$$P_{CO_2} = 2{,}78 \cdot 10^{-2} \sqrt{K_1 \frac{X}{V_2}\, T}$$

montre que l'erreur relative sur la pression P_{CO_2} est la moitié de l'erreur relative sur le rapport $\frac{X}{V_2}$. Par conséquent, pour un appareillage donné (ce qui revient à fixer V_2), de faibles écarts dans le choix de la masse X introduite au départ pour les divers essais effectués par les auteurs précités (13, 14, 15) n'ont pu influencer notablement les valeurs trouvées pour la pression P_{CO_2}. Ceci peut expliquer pourquoi l'allure des résultats de chacun de ces auteurs est satisfaisante.

Nous noterons enfin que dans le domaine des rapports $\frac{X}{V_2} > 1$ g/l on observe des titres molaires en oxyde de sodium qui, pour la zone de températures choisie, sont très inférieurs à 1 % (Planche 7), donc difficilement décelables par les méthodes analytiques classiques. De plus, comme ces titres molaires N_1 sont très faibles, par voie de conséquence les tensions de vapeur de sodium et d'oxygène seront trop faibles elles aussi pour qu'il en soit tenu compte. Il suffit, pour le constater, de reprendre l'équation [II.34.10] :

$$\frac{(P_{Na})^{5/2}}{N_1} = 2\, K_2$$

En outre, l'équation [II.34.9] :

$$P_{CO_2} \frac{N_1}{N_2} = K_1$$

montre que pour de faibles valeurs de N_1, la pression d'anhydride carbonique P_{CO_2} est très élevée.

En résumé donc, le choix des conditions expérimentales ($\frac{X}{V_2} > 1$ g/l) est tel que la deuxième réaction de dissociation :

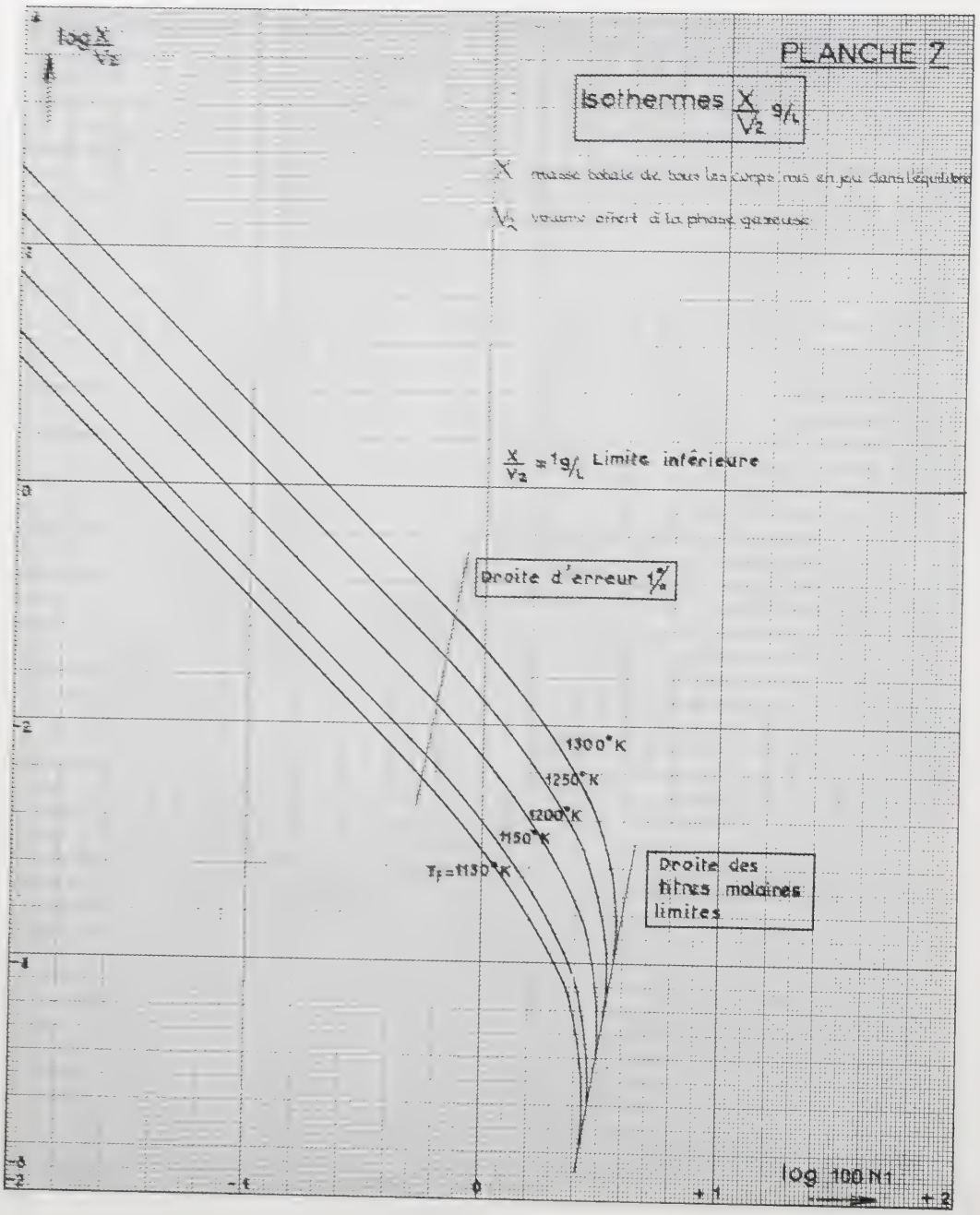
$$Na_2O \rightleftarrows 2\,Na + 1/2\,O_2 \qquad (R_2)$$

a été entièrement masquée par la première :

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2 \qquad (R_1)$$

Ceci revient à dire que le processus d'étude de la dissociation du carbonate de sodium qui consiste à ne mesurer que les pressions d'anhydride carbonique P_{CO_2} à différentes températures est incomplet en ce sens qu'il ne tient aucun compte de la bivariance possible de l'équilibre.

Il est donc nécessaire d'orienter notre choix sur une autre méthode qui nous permette de bien mettre en évidence tous les composants gazeux (anhydride carbonique CO_2, sodium gazeux Na, oxygène O_2) tout en nous offrant la possibilité de mesurer le titre molaire N_1 en oxyde de sodium.



La méthode d'effusion utilisée pour déterminer de très basses pressions avec précision répond aux impératifs qui viennent d'être définis ci-dessus. En effet, d'après l'équation [II.34.9]

$$P_{CO_2} \frac{N_1}{N_2} = K_1,$$

à une faible pression d'anhydride carbonique correspond un titre molaire en oxyde de sodium N_1 relativement élevé, ce qui a pour double conséquence d'une part de le rendre accessible aux méthodes de mesures, et d'autre part d'élever corrélativement les pressions de sodium gazeux et d'oxygène à des valeurs rendues elles aussi mesurables.

II.4. — ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE D'ÉVAPORATION DU CARBONATE DE SODIUM Na_2CO_3 PAR LA MÉTHODE D'EFFUSION

II.4.1. — Principe de la méthode

Considérons une cellule fermée contenant une quantité importante de carbonate Na_2CO_3 et supposons que l'état d'équilibre soit atteint, ainsi que nous l'avons montré dans la Section II.3.4 ; la pression d'anhydride carbonique est prépondérante. Perçons un trou dans le couvercle de la cellule ; l'anhydride carbonique CO_2 va s'échapper par cet orifice ; le titre molaire en oxyde de sodium dans la phase liquide va donc augmenter ainsi que, corrélativement, les pressions de sodium Na et d'oxygène O_2 (équations [II.323.1 et 2]). Au bout d'un certain temps, comme le montrera l'étude théorique (Section II.45.2 et 5), les pressions partielles des trois éléments gazeux vont se fixer à des valeurs constantes définies les unes par rapport aux autres et correspondant à un titre molaire $(N_1)_e$ en oxyde de sodium stable dans le temps. Il suffira de mesurer ces différentes pressions et le titre molaire $(N_1)_e$ pour déterminer les constantes K_1 et K_2 des équilibres de dissociation du carbonate Na_2CO_3 et de l'oxyde Na_2O.

II.4.2. — Équations de l'évaporation et de l'effusion

II.42.1. — *Équation préliminaire*

Soit un récipient contenant un gaz au repos à la pression P et à la température T. La masse de gaz γ venant frapper l'unité de surface de l'une des parois du récipient pendant l'unité de temps est donnée par la relation suivante (41, 42, 43) :

M désignant la masse molaire du gaz considéré,

R étant la constante des gaz,

$$\gamma = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ P \qquad [II.421.1]$$

II.42.2. — *Évaporation*

Considérons un équilibre liquide-vapeur à une température donnée T ; des molécules passent en permanence de la phase liquide à la phase vapeur et inversement. Puisqu'il y a équilibre, les deux courants moléculaires se compensent mutuellement. Cependant, si l'on prélève une partie des molécules de la phase gazeuse, le système aura tendance à revenir à son état d'équilibre grâce à un excédent du nombre des molécules passant de la phase liquide à la phase gazeuse sur le nombre des molécules accomplissant le chemin inverse. Cet excédent est appelé par définition « évaporation » (41). Il y a une infinité de vitesses d'évaporation mais seule la vitesse maximum correspondant au cas de l'évacuation complète des molécules dès qu'elles quittent la phase liquide pour une température donnée T, peut faire l'objet de déterminations ; toutefois, la théorie cinétique ne permet pas de la calculer directement. Pour mettre cette vitesse maximum en évidence, nous allons nous appuyer sur la constatation suivante : à l'équilibre, les vitesses de condensation et d'évaporation sont les mêmes. D'après l'équation [II.421.1], la masse γ_s de gaz venant frapper l'unité de surface liquide pendant l'unité de temps est, P_s désignant la pression de vapeur saturante :

$$\gamma_s = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ P_s$$

Mais les molécules ne vont pas toutes se condenser et nombre d'entre elles sont réfléchies et retournent à la phase vapeur. Soit α ($\alpha < 1$) la proportion des molécules réellement condensées ; dès lors, la vitesse de condensation ou d'évaporation maximum sera donnée, γ_c et γ_e désignant respectivement les vitesses de condensation et d'évaporation, par :

$$\gamma_c = \gamma_e = \alpha\gamma_s$$

d'où :

$$\gamma_e = \alpha\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ P_s \qquad [II.422.1]$$

α est appelé coefficient d'évaporation (41, 42, 45). Il fut mis en évidence par Knudsen (21) et Langmuir (44).

II.42.3. — *Effusion*

Considérons une portion de surface S d'une paroi séparant deux récipients contenant un même gaz de masse molaire M sous deux pressions différentes P_a et P_b et à la même température T. Cet élément de surface recevra d'un côté :

$$\Gamma_a = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ P_a S$$

(Γ_a : masse de gaz par unité de temps)

et de l'autre :

$$\Gamma_b = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ P_b S$$

(Γ_b : masse de gaz par unité de temps)

et ce, d'après l'équation [II.421.1].

Imaginons que cette surface S soit celle d'un orifice de communication entre les deux récipients. Si $P_a > P_b$, il s'écoulera par l'orifice une masse de gaz par unité de temps $\Gamma_{a \to b}$ telle que :

$$\Gamma_{a \to b} = \Gamma_a - \Gamma_b = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ S\,(P_a - P_b)$$

Toutefois, pour que cette équation soit applicable, li importe que le libre parcours moyen des molécules du gaz considéré soit au moins égal à dix fois la dimension maximum de l'orifice considéré (41, 42, 54) (condition proposée par Knudsen, Dushman, Kennard, Whitman). Si P_b est très faible devant P_a, l'équation précédente peut s'écrire :

$$\Gamma_{a \to b} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\ P_a S \qquad [II.423.1]$$

Connaissant M, T, S et en mesurant $\Gamma_{a \to b}$, il est aisé de calculer P_m. C'est là tout l'intérêt de la méthode d'effusion qui ramène une mesure de pression à une mesure de débit massique beaucoup plus simple à effectuer. Cette méthode est couramment utilisée pour la détermination des basses tensions de vapeur et, à cause de sa simplicité, elle peut être employée pour l'étude des phénomènes se produisant à haute température (21, 47, 48, 49).

— Domaine de validité de l'équation

L'équation [II.423.1] sous couvert de sa condition de validité (le libre parcours moyen du gaz doit être au moins égal au décuple de la dimension maximum de l'orifice), correspond au cas de l'orifice idéal, c'est-à-dire percé dans une paroi infiniment mince. Dans la pratique, il est nécessaire de faire intervenir un coefficient correctif. En effet soit N le nombre de molécules se présentant à l'entrée de l'orifice considéré comme une conduite de courte longueur. Parmi ces N molécules, N′ parviendront réellement à la sortie. N — N′ étant réfléchies vers l'entrée par les parois. Par définition $W = \frac{N'}{N}$ est appelé facteur de Clausing de l'orifice (42, 50). Ce facteur W représente la probabilité pour qu'une molécule entrant dans l'orifice en sorte réellement ($W < 1$). Clausing (42, 50) a déterminé W par le calcul pour diverses canalisations cylindriques circulaires en fonction du rapport de forme $\frac{L}{r}$, L désignant la longueur de la canalisation et r son rayon (tableau I). Pour mener ce calcul, Clausing s'est appuyé sur l'hypothèse de la dispersion diffuse ou loi du cosinus (42, 50, 52).

L'équation de l'effusion s'écrit désormais :

$$\Gamma_{a \to b} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\, SW\, P_a$$

Tout se passe comme si l'aire de l'orifice était réduite à SW puisque $W < 1$. Soit P_m la pression régnant dans la cellule au voisinage de l'orifice d'effusion, W_o le facteur de Clausing de cet orifice, B son aire, $q = \Gamma_{a \to b}$ le débit massique d'effusion (nous substituons aux notations de Kennard (41) celles de Motzfeldt (17) et Whitman (54)) :

$$q = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\, BW_o\, P_m$$

Si q est exprimé en mg/mn :

$$(1 \text{ mg/mn} = \frac{1}{60.10^3} \text{ g/sec})$$

M masse d'une môle de gaz exprimée en g

$R = 8{,}3144.10^7$ erg/degré

T en °K

B en mm² ($1 \text{ mm}^2 = 10^{-2} \text{ cm}^2$)

P_m en atm ($1 \text{ atm} = 1{,}013.10^6 \text{ dynes/cm}^2$)

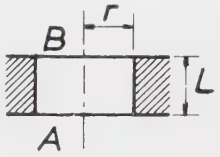
il vient :

$$P_m = 37{,}61\ 10^{-6}\, \frac{q}{W_o B} \sqrt{\frac{T}{M}} \qquad [II.423.2]$$

Cette équation sera utilisée sous cette forme dans la suite, en particulier dans la partie consacrée aux résultats.

TABLEAU I

Table de Clausing (42, 50) :



Cette table donne le facteur de Clausing W en fonction de $\frac{L}{r}$. Rappelons que W désigne la proportion des molécules passant de A en B pour un régime de Knudsen d'écoulement à travers l'orifice.

$\frac{L}{r}$	W	$\frac{L}{r}$	W	$\frac{L}{r}$	W
0	1	1,7	0,5518	8	0,2316
0,1	0,9524	1,8	0,5384	9	0,2131
0,2	0,9092	1,9	0,5256	10	0,1973
0,3	0,8699	2	0,5136	12	0,1719
0,4	0,8341	2,2	0,4914	14	0,1523
0,5	0,8013	2,4	0,4711	16	0,1367
0,6	0,7711	2,6	0,4527	18	0,1240
0,7	0,7434	2,8	0,4359	20	0,1135
0,8	0,7177	3	0,4205	30	0,0797
0,9	0,6940	3,2	0,4062	40	0,0613
1	0,6720	3,4	0,3931	50	0,0499
1,1	0,6514	3,6	0,3809	60	0,0420
1,2	0,6320	3,8	0,3695	70	0,0363
1,3	0,6139	4	0,3589	80	0,0319
1,4	0,5970	5	0,3146	90	0,0285
1,5	0,5810	6	0,2807	100	0,0258
1,6	0,5659	7	0,2537	1 000	0,002658

II.4.3. — Considérations sur l'évaporation à partir d'une surface de révolution concave

Le carbonate de sodium fondu possède une tension superficielle importante et présente le phénomène de mouillage, ce qui conduit à la formation d'une surface de séparation à courbure prononcée. Il est donc naturel de déterminer l'influence possible de la courbure de cette surface sur la vitesse d'évaporation. D'après l'équation [II.422.1], la masse γ_e de molécules évaporées par unité de surface et de temps dans toutes les directions s'exprime en fonction du coefficient d'évaporation α, de

la masse molaire M, de la température T et de la pression de vapeur saturante P_s au moyen de la relation :

$$\gamma_e = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \; P_s$$

Or, l'évaporation moléculaire peut être considérée comme l'émission d'un rayonnement, en ce sens qu'elle obéit à la loi de Lambert ou loi du cosinus (51, 52), c'est-à-dire que le nombre de molécules émises par un élément de surface dans une direction donnée est proportionnel au cosinus de l'angle que fait la direction avec la normale à l'élément considéré.

Soient deux éléments de surface dS et dS' (fig. 1, planche 8) séparés par une distance l grande devant les dimensions de dS et dS'. De dS on « voit » dS' sous l'angle solide $d\omega$.

PLANCHE 8

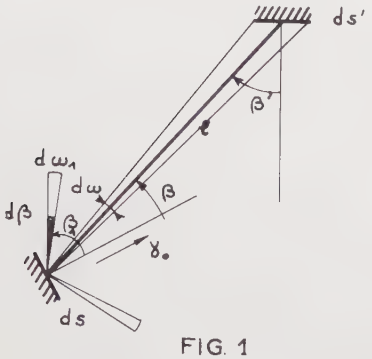


FIG. 1

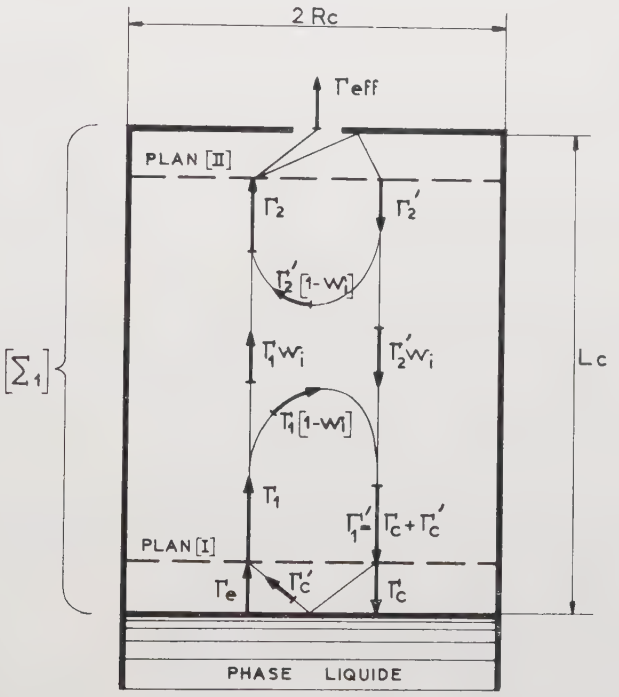


FIG. 3

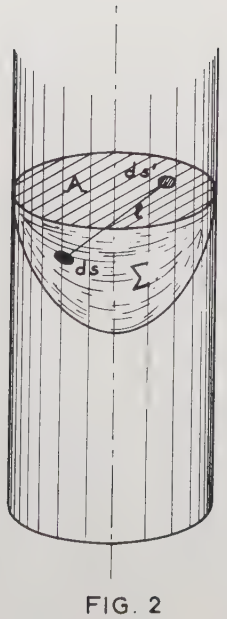


FIG. 2

$$d\omega = \frac{dS' \cos \beta'}{l^2}$$

γ_o désignant la masse de molécules émises par unité de surface et de temps dans une direction normale à l'élément dS et par unité d'angle solide, nous aurons, $\gamma dS \rightarrow dS'$ étant la masse de molécules par unité de temps envoyées par dS et reçues par dS' :

$$\gamma dS \rightarrow dS' = \gamma_o \, d\omega \cos \beta \, dS = \gamma_o \frac{dS . dS' . \cos \beta . \cos \beta'}{l^2}$$

Considérons une direction quelconque β_1 (fig. 1 planche 8) et l'angle solide $d\omega_1$ compris entre les deux cônes de révolution d'ouverture $2\beta_1$ et $2(\beta_1 + d\beta)$. D'après la définition géométrique de l'angle solide :

$$d\omega_1 = 2\pi \sin \beta_1 \, d\beta$$

La masse des molécules émises dans cet angle solide sera :

$$\gamma_o \cos \beta_1 \, d\omega_1 \, dS = 2\pi \gamma_o \, dS \sin \beta_1 \cos \beta_1 \, d\beta$$

si γ_e représente la masse totale émise dans toutes les directions d'un même côté de dS, nous avons :

$$\gamma_e \, dS = 2\pi \gamma_o \, dS \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \beta_1 \cos \beta_1 \, d\beta = \pi \gamma_o \, dS$$

d'où :

$$\gamma_o = \frac{\gamma_e}{\pi}$$

Finalement :

$$\gamma \, dS \rightarrow dS' = \frac{\gamma_e}{\pi} \frac{dS \, dS' \cos \beta \cos \beta'}{l^2}$$

D'après la formule symétrique en dS, dS', β, β' de cette équation, il est visible que, inversement, dS' enverra sur dS la même quantité de molécules à condition toutefois que la vitesse d'évaporation γ_e soit la même pour les deux surfaces.

Les cellules d'effusion utilisées sont des cylindres de révolution. La surface de séparation du carbonate ou surface d'émission moléculaire Σ est limitée supérieurement par le parallèle d'affleurement maximum du ménisque (fig. 2, planche 8). Considérons la section droite A du cylindre limitée par ce parallèle ; à chaque élément dS' de A on peut associer un élément dS de Σ ; en sommant pour tous les éléments dS' de A et dS de Σ, on trouve la quantité totale de molécules émises par Σ et effectivement reçues par A, correspondant à l'émission réelle de Σ. Mais c'est aussi la quantité totale de molécules émises par A puisque de tout point de A on voit Σ dans son ensemble, la réciproque n'étant d'ailleurs pas vraie.

En conclusion, tout se passe comme si l'émission moléculaire avait lieu à partir d'une section droite du corps de cellule située au niveau d'affleurement supérieur du ménisque. Cette démonstration trouve ses origines dans la théorie du « facteur d'angle » développée dans l'étude géométrique du rayonnement (53).

II.4.4. — Étude détaillée de la cellule d'effusion

Le problème à résoudre est le suivant : soit une cellule d'effusion de caractéristiques géométriques parfaitement définies ; déterminer pour cette cellule les relations liant les différentes pressions utiles à notre étude en tenant compte de la masse de carbonate introduite.

Le calcul, bien que conduit d'une manière assez différente de celle employée par Motzfeldt (17), aboutit au même résultat. Nous pensons d'ailleurs clarifier quelque peu le processus suivi en explicitant les quantités mises en jeu.

II.44.1. — *Définitions préliminaires*

Une cellule d'effusion se compose d'une enceinte dans laquelle est disposé le corps à étudier et d'un couvercle percé d'un orifice calibré. Dans le cas présent, les cellules sont des cylindres de révolution, les orifices étant circulaires.

Nous avons établi dans la Section II.42 les équations donnant les masses gazeuses mises en jeu par unité de temps et de surface dans l'évaporation et l'effusion. Ces équations sont du type :

γ étant le débit massique par unité de surface,

M la masse molaire du gaz considéré,

T la température absolue,

P la pression.

$$\gamma = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \; P$$

Pour une espèce gazeuse donnée, la cellule étant maintenue dans son ensemble à une température constante T, la quantité :

$$\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

peut être considérée comme un facteur de proportionnalité ; nous posons donc :

$$J = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

Nous supposerons, au cours du calcul qui va suivre, que la pression est uniforme dans un plan horizontal quelconque.

Soit Γ_e le débit d'évaporation total ; d'après la conclusion de la Section II.43, γ_e désignant la vitesse d'évaporation par unité de surface, nous aurons, quelle que soit la surface du ménisque, A désignant l'aire de la section du corps de cellule (fig. 3, planche 8) :

$$\Gamma_e = A\gamma_e$$

D'après l'équation [II.422.1] si P_e est la pression d'équilibre et α le coefficient d'évaporation :

$$\Gamma_e = \alpha J A P_e \qquad [II.441.1]$$

Soit Γ_2 la masse totale de gaz arrivant par unité de temps dans le plan du couvercle de la cellule :

$$\Gamma_2 = JAP_m \qquad [II.441.2]$$

puisque P_m est la pression au voisinage de l'orifice.

Enfin, $\Gamma_{eff} = q$ étant le débit effusant, W_o le facteur de Clausing et B l'aire de l'orifice, nous avons, d'après l'équation [II.423.2] :

$$\Gamma_{eff} = q = JW_oBP_m \qquad [II.441.3]$$

II.44.2. — *Étude du fonctionnement* (planche 8, fig. 3)

Considérons le système $[\Sigma_1]$ limité par le corps de cellule, le couvercle et la surface de séparation liquide-vapeur. Pour un régime d'écoulement stationnaire, Γ_e étant le débit d'évaporation, Γ_{eff} le débit d'effusion et Γ_c le débit de condensation :

$$\Gamma_e = \Gamma_{eff} + \Gamma_c \qquad [II.442.1]$$

Nous préciserons ultérieurement l'expression du débit de condensation.

Considérons maintenant les plans [I] et [II] infiniment proches respectivement de la surface de séparation et de l'orifice d'effusion. Dans le plan [II], Γ_2 étant la masse totale de gaz arrivant par unité de temps en provenance de la partie inférieure de la cellule et Γ'_2 la quantité correspondante provenant de la partie supérieure (due à la réflexion sur le couvercle), nous pouvons écrire, pour un régime d'écoulement stationnaire :

$$\Gamma_2 = \Gamma'_2 + \Gamma_{eff} \qquad [II.442.2]$$

D'une manière analogue, si nous considérons les masses gazeuses arrivant dans le plan [I] en provenance de la surface de séparation : Γ_e due à l'évaporation proprement dite et Γ'_c due à la réflexion des molécules non condensées sur le ménisque, il vient :

$$\Gamma_1 = \Gamma_e + \Gamma'_c \qquad [II.442.3]$$

Soit Γ'_1 maintenant la masse de gaz traversant pendant l'unité de temps le plan [I] en provenance de la partie supérieure de la cellule. Nous pouvons écrire :

$$\Gamma'_1 = \Gamma_c + \Gamma'_c \qquad [II.442.4]$$

Cette égalité exprime que sur les Γ'_1 molécules venant frapper la surface de séparation, la quantité :

$$\Gamma_c = \alpha\Gamma'_1 \qquad [II.442.5]$$

(α désignant le coefficient d'évaporation) va être condensée, la quantité :

$$\Gamma'_c = (1 - \alpha)\ \Gamma'_1$$

Γ'_1 étant réfléchie vers le corps de la cellule.

Soit L_c la longueur libre au-dessus de la phase liquide terminée par une surface supposée plane ; R_c désignant le rayon du corps de cellule, il est possible, à partir du rapport $\frac{L_c}{R_c}$, de définir un facteur de Clausing W_i correspondant au trajet qu'effectuent les molécules de la surface liquide à l'orifice d'effusion. Entre le plan [I] et le plan [II] la quantité Γ_1 va se scinder globalement en deux parties :

$\Gamma_1 W_i$ qui atteindra réellement le plan [II].

$\Gamma_1(1 - W_i)$ qui sera réfléchie par les parois vers le bas de la cellule.

Des considérations tout à fait analogues concernant les molécules qui se dirigent vers le plan [I] après avoir quitté le plan [II] montrent que :

$\Gamma'_2 W_i$ l'atteindront réellement.

$\Gamma'_2(1 - W_i)$ seront réfléchies vers le haut de la cellule.

Nous pouvons donc écrire, en appliquant le principe de la conservation de la masse en régime stationnaire :

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 W_i + \Gamma'_2(1 - W_i) \qquad [II.442.6]$$

et :

$$\Gamma'_1 = \Gamma'_2 W_i + \Gamma_1 (1 - W_i) \qquad [II.442.7]$$

En réalité, cette dernière équation peut être obtenue à partir de la combinaison des équations [II.442.1 à 6].

En supposant α, A, B, W_o, W_i connus pour J donné, Γ_{eff} (débit effusant) étant mesuré, nous disposons d'un système linéaire de 7 équations à 7 inconnues (Γ_e, Γ_1, Γ'_1, Γ_2, Γ'_2, P_e, P_m). Ce système que nous réécrivons ci-dessous admet une solution unique.

$$\left.\begin{array}{ll}
\Gamma_e = \alpha JAP_e & [II.441.1] \\
\Gamma_e = \Gamma_{eff} + \alpha\Gamma'_1 & [II.442.1 \text{ et } 5] \\
\Gamma_{eff} = JW_oBP_m & [II.441.3] \\
\Gamma_1 = \Gamma_e + (1 - \alpha)\ \Gamma'_1 & [II.442.3,\ 4 \text{ et } 5] \\
\Gamma'_1 = \Gamma'_2 W_i + \Gamma_1(1 - W_i) & [II.442.7] \\
\Gamma_2 = JAP_m & [II.441.2] \\
\Gamma'_2 = \Gamma_2 - \Gamma_{eff} & [II.442.2]
\end{array}\right\}$$

Nous allons éliminer les débits (Γ_e, Γ_1, Γ'_1, Γ_2, Γ'_2, Γ_{eff}) dans ces 7 équations de façon à définir une relation entre la pression d'équilibre P_e et la pression au voisinage de l'orifice P_m. Au préalable nous posons $\frac{W_oB}{A} = f$, ce coefficient sans dimension représentant le rapport entre la surface « corrigée » de l'orifice et la surface d'émission moléculaire. L'emploi de ce paramètre utilisé par Motzfeldt (17) avait été préconisé par Whitman (54). Son avantage essentiel est celui de tous les nombres sans dimension utilisés en similitude hydrodynamique.

Tous calculs faits, on obtient finalement :

$$P_e = P_m\left(1 + f\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_i} - 2\right)\right) \qquad [II.442.8]$$

équation dans laquelle, rappelons-le :

P_e désigne la pression d'équilibre à la température considérée,

P_m la pression juste en amont de l'orifice,

f la caractéristique cellulaire,

α le coefficient d'évaporation,

W_i le facteur de Clausing du corps de cellule.

— *Forme simplifiée*

En pratique, la pression P_m au voisinage de l'orifice étant déterminée par mesure du débit q au moyen de l'équation [II.423.2] :

$$P_m = 37{,}61 \cdot 10^{-6} \frac{q}{W_o B} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

il est théoriquement possible de calculer la pression d'équilibre P_e si l'on connaît f, α et W_i. Or, le facteur de Clausing W_i tenant compte de l'influence du corps de cellule dépend de la hauteur libre L_c de l'orifice au-dessus de la phase liquide ; on peut donc choisir une masse de liquide telle que cette longueur L_c donne $W_i = 0{,}5$. Cela revient à choisir un rapport $\frac{L_c}{R_c}$ (R_c étant le rayon du corps de cellule) voisin de 2,1 comme le montre le tableau I. Dans ces conditions, l'équation [II.442.8] prend la forme simplifiée :

$$P_e = P_m \left(1 + \frac{f}{\alpha}\right) \qquad [II.42.9]$$

(Nous rappelons que P_e désigne la pression d'équilibre, P_m la pression mesurée par effusion, f la caractéristique cellulaire et α le coefficient d'évaporation.)

Cette équation est utilisée dans la suite de cette étude à condition toutefois que la masse de carbonate soit telle que $L_c \simeq 2{,}1\ R_c$ (longueur libre voisine du diamètre de la cellule). Nous reviendrons sur ce point dans la troisième partie.

Rappelons enfin les deux hypothèses sur lesquelles repose tout ce calcul :

1. Loi du cosinus ou de la dispersion diffuse, issue de la théorie cinétique des gaz (41, 46, 52).
2. Uniformité de la pression dans les différents plans horizontaux, conséquence d'une part de la condition précédente et, d'autre part, du régime d'écoulement moléculaire de Knudsen (nombre de chocs sur les parois supérieurs au nombre de collisions intermoléculaires) (41, 42, 47, 48, 50, 54, 55).

Whitman (54, 56), Rossmann et Yarwood (57), Speiser et Johnston (58) ont établi des équations analogues tenant compte de la géométrie de la cellule mais leur emploi est plus complexe et, dans la plupart des cas, le coefficient d'évaporation α est considéré comme très voisin de l'unité, ce qui ne saurait convenir à notre problème. Toutefois, Rossmann et Yarwood, dans une publication plus récente (59), se sont efforcés de déterminer le coefficient d'évaporation α par une série de mesures effectuées avec des cellules de caractéristiques géométriques différentes. Nous utiliserons une méthode semblable en vue du calcul des coefficients d'évaporation α bien que, dans le cas proposé, le processus soit beaucoup moins simple (voir quatrième partie : Résultats).

II.4.5. — Étude théorique de l'évaporation du carbonate de sodium

II.45.1. — *Équations de fonctionnement*

Nous partons d'une cellule d'effusion contenant une masse de carbonate telle que l'on puisse utiliser l'équation simplifiée [II.442.9] qui lie la pression d'équilibre P_e à la pression mesurée par effusion P_m :

$$P_e = P_m \left(1 + \frac{f}{\alpha}\right)$$

En plus des trois hypothèses fondamentales de la Section II.1 (solubilité de l'oxyde Na_2O dans le carbonate Na_2CO_3 liquide, dissociation de l'oxyde en éléments simples gazeux, monoatomicité du sodium Na gazeux), nous allons supposer que les trois gaz (anhydride carbonique, oxygène, sodium) se comportent vis-à-vis de la cellule comme si chacune d'entre elles était seule. Dans ces conditions, nous avons simultanément, en écrivant l'équation [II.442.9] pour chaque espèce :

$$(P_e)_{CO_2} = (P_m)_{CO_2} \left(1 + \frac{f}{(\alpha)_{CO_2}}\right) \qquad [II.451.1]$$

$$(P_e)_{Na} = (P_m)_{Na} \left(1 + \frac{f}{(\alpha)_{Na}}\right) \qquad [II.451.2]$$

$$(P_e)_{O_2} = (P_m)_{O_2} \left(1 + \frac{f}{(\alpha)_{O_2}}\right) \qquad [II.451.3]$$

la signification des notations employées étant évidente.

Écrivons les lois des équilibres de dissociation du carbonate Na_2CO_3 et de l'oxyde Na_2O (équations [II.323.1 et 2]). N_1 et N_2 étant les titres molaires respectivement de l'oxyde Na_2O et du carbonate Na_2CO_3 dans la phase liquide ($N_1 + N_2 = 1$), nous avons :

$$(P_e)_{CO_2} \frac{N_1}{N_2} = K_1 \qquad [II.451.4]$$

$$\frac{[(P_e)_{Na}]^2 \sqrt{(P_e)_{O_2}}}{N_1} = K_2 \qquad [II.451.5]$$

Remarque. — En réalité, comme il s'agit d'un processus d'évaporation, on ne peut en toute rigueur appliquer les lois de l'équilibre à un système qui évolue dans le temps. Toutefois nous admettrons que si le système est caractérisé par des paramètres stationnaires dans le temps, l'approximation ainsi obtenue est suffisante en regard des incertitudes expérimentales.

Pour expliciter l'équation [II.451.5] ci-dessus en fonction de la pression d'équilibre partielle du sodium $(P_e)_{Na}$, nous allons utiliser l'hypothèse (*b*) de la Section II.1. D'après cette hypothèse, l'oxyde de sodium Na_2O se dissocie en éléments simples gazeux (sodium Na et oxygène O_2) suivant le processus :

$$Na_2O \rightleftarrows 2\ Na + 1/2\ O_2$$

Si le sodium gazeux Na et l'oxygène O_2 quittent en permanence la cellule d'effusion en passant par l'orifice, nous allons observer une évaporation continue suivant le processus :

$$Na_2O \longrightarrow 2\ Na + 1/2\ O_2$$

Par conséquent, q_{O_2} et q_{Na} désignant les débits effusants au même instant, il existe entre ces deux quantités la relation :

$$\frac{q_{O_2}}{16} = \frac{q_{Na}}{46} \qquad [II.451.6]$$

Ceci équivaut à reprendre l'hypothèse de Brewer (18, 20) selon laquelle l'oxyde de sodium s'évapore stoechiométriquement. Par ailleurs, d'après l'équation [II.423.2] de l'effusion :

$$P_m = 37{,}61 \cdot 10^{-6} \frac{q}{W_o B} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

(dans laquelle q est le débit effusant, W_o le facteur de Clausing et B l'aire de l'orifice, T la température absolue, M la masse molaire du gaz effusant), équation que l'on applique séparément au sodium gazeux et à l'oxygène, il est visible que :

$$\frac{(P_m)_{Na}}{(P_m)_{O_2}} = \frac{q_{Na}}{q_{O_2}} \frac{M_{O_2}}{M_{Na}} = \frac{46}{16} \sqrt{\frac{32}{23}}$$

c'est-à-dire :

$$(P_m)_{O_2} = 0{,}295\ (P_m)_{Na} \qquad [II.451.7]$$

Cette relation doit être valable quelle que soit la cellule considérée, c'est-à-dire pour toute valeur de f. Reprenons les équations [II.451.2 et 3] :

$$(P_e)_{Na} = (P_m)_{Na}\left(1 + \frac{f}{(\alpha)_{Na}}\right)$$

$$(P_e)_{O_2} = (P_m)_{O_2}\left(1 + \frac{f}{(\alpha)_{O_2}}\right)$$

Étant donnée la similitude de comportement qui existe entre le sodium gazeux et l'oxygène au cours du phénomène d'évaporation de l'oxyde Na_2O, il semble raisonnable de supposer que les pressions d'équilibre de ces deux gaz $(P_e)_{Na}$ et $(P_e)_{O_2}$ sont liées par une relation indépendante de la cellule, c'est-à-dire indépendante de f. Si l'on divise membre à membre les équations [II.451.2 et 3] il vient, compte tenu de [II.451.7] :

$$\frac{(P_e)_{O_2}}{(P_e)_{Na}} = 0{,}295\ \frac{1 + \frac{f}{(\alpha)_{O_2}}}{1 + \frac{f}{(\alpha)_{Na}}}$$

Les coefficients d'évaporation $(\alpha)_{O_2}$ et $(\alpha)_{Na}$ étant indépendants de la cellule, c'est-à-dire de f, pour que l'hypothèse énoncée ci-dessus soit possible, il faut que :

$$(\alpha)_{O_2} = (\alpha)_{Na}$$

Ainsi, la similitude de comportement de l'oxygène et du sodium gazeux, qui se traduit par l'égalité des coefficients d'évaporation, conduit à la relation :

$$(P_e)_{O_2} = 0{,}295\ (P_e)_{Na} \qquad [II.451.8]$$

Remarque 1. — La relation $(P_m)_{O_2} = 0{,}295\ (P_m)_{Na}$ valable quel que soit f et en particulier pour $f = 0$ conduit à la relation : $(P_o)_{O_2} = 0{,}295\ (P_o)_{Na}$, $(P_o)_{O_2}$ et $(P_o)_{Na}$ étant les pressions partielles d'équilibre de l'oxygène et du sodium gazeux pour l'équilibre extrapolé ($f = 0$). Il est à noter que $(P_o)_{O_2}$ et $(P_o)_{Na}$ sont des valeurs particulières de $(P_e)_{O_2}$ et $(P_e)_{Na}$ (cellule à orifice infiniment petit) ; il était donc naturel que la relation [II.451.8] soit vérifiée pour $f = 0$.

Remarque 2. — Lorsque nous avons étudié la variance de l'équilibre (Section II.3.1) nous avons dénombré 5 corps purs liés par les deux relations (R_1) et (R_2) et une relation supplémentaire entre les pressions partielles d'oxygène et de sodium. Ceci reste toujours vrai mais la forme de la relation supplémentaire a changé. Au lieu de $P_{O_2} = 0{,}25\ P_{Na}$ (Section II.3.4), il existe maintenant la relation $(P_e)_{O_2} = 0{,}295\ (P_e)_{Na}$. Nous écrirons qu'à chaque instant tout se passe comme si le système était en équilibre, cet équilibre étant caractérisé par les grandeurs T, N_1 (titre molaire en oxyde de sodium dans la phase liquide) $(P_e)_{CO_2}$, $(P_e)_{Na}$ et $(P_e)_{O_2} = 0{,}295\ (P_e)_{Na}$.

Revenons maintenant à l'équation [II.451.5] :

$$\frac{[(P_e)_{Na}]^2 \sqrt{(P_e)_{O_2}}}{N_1} = K_2$$

Cette équation va prendre la forme nouvelle :

$$\frac{[(P_e)_{Na}]^{5/2}}{N_1} = 1{,}84\ K_2 \qquad [II.451.9]$$

Par ailleurs, si nous considérons à nouveau l'équation relative à l'effusion [II.423.2] après avoir introduit la caractéristique cellulaire :

$$f = \frac{W_o B}{A}$$

(A aire de la section de la cellule), il vient :

$$P_m = 37{,}61 \cdot 10^{-6} \frac{q}{Af} \sqrt{\frac{T}{M}} = \frac{37{,}61 \cdot 10^{-6} \sqrt{T}}{A} \frac{q}{f\sqrt{M}}$$

Cette équation est de la forme :

$$q = C P_m f \sqrt{M} \qquad [II.451.10]$$

en ayant posé :

$$C = \frac{10^6 A}{37{,}61\sqrt{T}} = 26\,580 \frac{A}{\sqrt{T}} \qquad [II.451.11]$$

Enfin, en combinant [II.451.10] à [II.442.9] :

$$P_e = P_m\left(1 + \frac{f}{\alpha}\right)$$

nous obtenons l'équation :

$$q = C\sqrt{M} \frac{f}{1 + \frac{f}{\alpha}} P_e \qquad [II.451.12]$$

Cette équation donne l'expression du débit effusant instantané q de l'un des trois gaz (sodium gazeux, oxygène, anhydride carbonique) en fonction de sa pression d'équilibre P_e, de sa masse molaire M, de son coefficient d'évaporation α et de la géométrie de la cellule caractérisée par le nombre sans dimension f. Notons que Motzfeldt (17) n'a pas abouti à la même expression car il a confondu les pressions P_e et P_m (pression au voisinage de l'orifice), estimant que pour de faibles valeurs de f, cette approximation était suffisante. De plus, il n'a pas séparé le comportement de l'anhydride carbonique CO_2, de l'oxygène O_2 et du sodium Na gazeux en prenant pour les trois espèces un même coefficient d'évaporation ce qui l'a conduit à une incompatibilité dans l'interprétation de ses résultats.

Si q_{Na_2O} représente le débit instantané d'oxyde de sodium quittant la cellule sous forme de corps simples sodium et oxygène, nous aurons, en tenant compte de l'équation [II.451.6] :

$$q_{Na_2O} = q_{Na} + q_{O_2} = q_{Na} + \frac{16}{46} q_{Na} = \frac{62}{46} q_{Na} \quad [II.451.13]$$

Si nous admettons maintenant que, sauf peut-être dans les premiers instants de l'évaporation, le système peut être considéré comme un état quasi-stationnaire évoluant très lentement, cet état étant caractérisé par :

la température T,

le titre molaire en oxyde de sodium dans la phase liquide N_1,

les pressions partielles d'équilibre $(P_e)_{CO_2}$, $(P_e)_{Na}$, $(P_e)_{O_2}$,

nous obtiendrons, par application aux équations [II.451-12 et 13] des lois de l'équilibre écrites dans [II.451.4 et 9] moyennant les restrictions faites à ce sujet dans une remarque précédente :

$$q_{CO_2} = 6{,}64\, C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)_{CO_2}}} K_1 \frac{1 - N_1}{N_1} \quad [II.451.14]$$

$$q_{Na_2O} = 8{,}25\, C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)_{Na}}} [K_2]^{1/3} [N_1]^{1/3} \quad [II.451.15]$$

Soient respectivement Q_{CO_2} et Q_{Na_2O} les quantités totales d'anhydride carbonique CO_2 et d'oxyde de sodium Na_2O évaporées depuis l'instant $t = o$ (on considère le phénomène d'évaporation comme s'il commençait à un instant pris comme origine, cet instant étant choisi de telle façon que le système se trouve porté brusquement à la température T ; en pratique, on peut arriver à approcher ces conditions au moyen d'un four coulissant comme nous le verrons dans la troisième partie). Il est évident que :

$$q_{CO_2} = \frac{dQ_{CO_2}}{dt} \qquad q_{Na_2O} = \frac{dQ_{Na_2O}}{dt}$$

Par ailleurs, x_1 et x_2 désignant les masses respectivement de carbonate et d'oxyde de sodium dans la phase liquide à un instant donné et X la masse totale de carbonate pur introduite au départ avant chauffage (instant $t = o$), nous aurons à l'instant t :

$$x_1 = X - \frac{106}{44} Q_{CO_2} \quad [II.451.16]$$

$$x_2 = \frac{62}{44} Q_{CO_2} - Q_{Na_2O} \quad [II.451.17]$$

avec :

$$N_1 = \frac{\frac{x_2}{62}}{\frac{x_1}{106} + \frac{x_2}{62}} = \frac{\frac{Q_{CO_2}}{44} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}}{\frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}} \quad [II.451.18]$$

(N_1 titre molaire instantané en oxyde Na_2O dans la phase liquide). Les équations [II.451.14, 15 et 18] constituent un système différentiel avec comme conditions initiales :

pour : $t = o \begin{cases} Q_{CO_2} = o \\ Q_{Na_2O} = o \end{cases}$

$$\left.\begin{aligned} \frac{dQ_{CO_2}}{dt} &= 6{,}64\, C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)_{CO_2}}} K_1 \frac{1 - N_1}{N_1} \\ \frac{dQ_{Na_2O}}{dt} &= 8{,}25\, C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)_{Na}}} [K_2]^{1/3} [N_1]^{1/3} \\ N_1 &= \frac{\frac{Q_{CO_2}}{44} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}}{\frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}} \end{aligned}\right\} \quad [II.451\text{-}S]$$

Dans ce système, les quantités supposées connues sont :

— la caractéristique cellulaire $f = W_o \frac{B}{A}$ (W_o et B facteur de Clausing et aire de l'orifice, A aire de la section du corps de cellule),

— la constante C correspondant à une température donnée $C = 26\,580 \frac{A}{\sqrt{T}}$,

— $(\alpha)_{CO_2}$ et $(\alpha)_{Na}$ coefficients d'évaporation respectivement de l'anhydride carbonique CO_2 et du sodium Na (ou de l'oxygène O_2),

— K_1 et K_2 constantes d'équilibre des réactions de dissociation du carbonate Na_2CO_3 et de l'oxyde Na_2O,

— X masse de carbonate pur introduite avant chauffage.

Les quantités inconnues sont, à un instant quelconque donné t :

— la quantité totale d'anhydride carbonique évaporée depuis l'instant $t = 0$, Q_{CO_2},

— la quantité totale d'oxyde de sodium évaporée depuis l'instant $t = 0$ sous forme de sodium et d'oxygène, Q_{Na_2O},

— le titre molaire N_1 en oxyde de sodium Na_2O dans la phase liquide.

Il resterait à intégrer ce système pour observer l'évolution dans le temps du carbonate pur introduit dans la cellule au départ. Mais l'intégration de ce système ne peut se faire qu'au moyen d'une méthode d'intégration graphique ou d'une calculatrice.

Néanmoins, par le biais d'approximations, nous allons essayer de dégager les propriétés essentielles du processus d'évaporation du carbonate Na_2CO_3 contenu dans une cellule d'effusion.

II.45.2. — *Recherche de l'état stationnaire*

Considérons le système [II.451.S]. En début d'expérience ($t \simeq 0$), $N_1 \simeq 0$. Même en tenant compte des réserves formulées au sujet de l'application des lois de l'équilibre au début de l'essai, on peut affirmer que $\frac{dQ_{CO_2}}{dt}$ est très grand, relativement et $\frac{dQ_{Na_2O}}{dt} \simeq 0$. Il est donc visible dans ces conditions que dans les premiers instants Q_{CO_2} augmente plus que Q_{Na_2O}. Par conséquent la solution va s'enrichir en oxyde de sodium, c'est-à-dire que N_1 va croître ; corrélativement $\frac{dQ_{CO_2}}{dt}$ va diminuer et $\frac{dQ_{Na_2O}}{dt}$ augmenter. En résumé : N_1 qui était nul au départ va croître mais de moins en moins. Il paraît donc logique *a priori* de supposer qu'un état stationnaire sera atteint. Pour le démontrer et en préciser les conditions, nous allons étudier la dérivée du titre molaire N_1 en oxyde Na_2O en fonction du temps.

D'après [II.451.18] :

$$\frac{dN_1}{dt} = \left[\frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}\right]^{-2}$$

$$\left[\left(\frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}\right)\left(\frac{1}{44}\frac{dQ_{CO_2}}{dt} - \frac{1}{62}\frac{dQ_{Na_2O}}{dt}\right) + \left(\frac{Q_{CO_2}}{44} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}\right)\frac{1}{62}\frac{Q_{Na_2O}}{dt}\right]$$

$$= \left[\frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}\right]^{-2}$$

$$\left[\left(\frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62}\right)\frac{1}{44}\frac{dQ_{CO_2}}{dt} - \left(\frac{X}{106} - \frac{Q_{CO_2}}{44}\right)\frac{1}{62}\frac{dQ_{Na_2O}}{dt}\right]$$

Les équations [II.451.16 et 17] donnent :

$$\frac{X}{106} - \frac{Q_{CO_2}}{44} = \frac{x_1}{106} \qquad \text{et} \qquad \frac{X}{106} - \frac{Q_{Na_2O}}{62} = \frac{x_1}{106} + \frac{x_2}{62}$$

Si, par ailleurs, nous négligeons x_2 devant x_1, ce qui revient à négliger le titre molaire N_1 en oxyde de sodium devant le titre molaire N_2 en carbonate dans la phase liquide, nous pouvons écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} \simeq \frac{106}{x_1}\left(\frac{1}{44}\frac{dQ_{CO_2}}{dt} - \frac{1}{62}\frac{dQ_{Na_2O}}{dt}\right) \qquad [II.452.1]$$

Le fait de négliger N_1 devant N_2, c'est-à-dire N_1 devant l'unité, sera justifié en fin de calcul. D'après l'équation [II.452.1] il est visible que $\frac{dN_1}{dt} = 0$ lorsque

$$\frac{1}{44}\frac{dQ_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{62}\frac{dQ_{Na_2O}}{dt} \qquad [II.452.2]$$

Comme au départ ($t \simeq 0$), $\frac{dN_1}{dt}$ est très grand, le système évolue dans le temps rapidement tout d'abord beaucoup plus lentement ensuite, vers un état stationnaire caractérisé par un titre molaire constant. Nous allons calculer ce titre molaire stationnaire $(N_1)_e$ en combinant les équations [II.451.14 et 15] et l'équation [II.452.2] :

$$\frac{6,64}{44} C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}} K_1 \frac{1 - (N_1)_e}{(N_1)_e} = \frac{8,25}{62} C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)Na}} [K_2]^{3/5} [(N_1)_e]^{2/5}$$

On néglige dans le premier membre $(N_1)_e$ devant l'unité. D'où :

$$(N_1)_e = 1,094 \left[\frac{1 + \frac{f}{(\alpha)Na}}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}}\right]^{5/7} \left[\frac{[K_1]^5}{[K_2]^2}\right]^{1/7} \qquad [II.452.3]$$

Pour interpréter cette équation, nous utilisons les résultats de Motzfeldt (17) de la façon suivante : le titre molaire $(N_1)_e$ augmente lorsque la caractéristique cellulaire f diminue ce qui semble prouver que le coefficient d'évaporation du sodium et de l'oxygène est supérireu à celui de l'anhydride carbonique. Nous admettrons

[illegible] $(N_1)_{f=0}$ désignant le titre molaire à l'équilibre extrapolé ($f = 0$). Il est visible que

$$(N_1)_{f=0} = 1{,}004 \left[\frac{K_2^{1/2}}{K_1^{1/2}} \right] \qquad [II.452.4]$$

Nous retrouvons d'une manière différente l'expression donnée par Motzfeldt mais nous avons pu justifier le fait qu'un état stationnaire était atteint.

D'après les expressions des constantes d'équilibre K_1 et K_2 calculées dans la Section II.3 :

$$\log K_1 = 4{,}5 - \frac{15\,300}{T} \qquad \text{et} \qquad \log K_2 = 17{,}0 - \frac{[illegible]}{T}$$

il est aisé de trouver l'expression de $(N_1)_0$ en fonction de la température

$$\log (N_1)_0 = -0{,}35 - \frac{1\,470}{T} \qquad [II.452.5]$$

Le titre molaire à l'état d'équilibre extrapolé ($f = 0$) augmente avec la température. A la limite supérieure envisagée (1 300 °K), $(N_1)_0$ est voisin de 3 %, ce qui justifie l'approximation $(N_1)_e \ll 1$. Toutefois, l'expression de $\log (N_1)_0$ donnée par l'équation [II.452.5] est quelque peu différente de celle donnée par Motzfeldt (17) :

$$\log (N_1)_0 = 0{,}41 - \frac{3\,520}{T} \quad [17]$$

qui conduit à des valeurs du titre $(N_1)_0$ inférieures à celles que nous avons calculées.

En résumé. — A l'instant $t = 0$, $N_1 = 0$; au bout d'un certain temps — que nous préciserons — $\frac{dN_1}{dt} \simeq 0$ et $N_1 \simeq (N_1)_e$, $(N_1)_e$ caractérisant l'état stationnaire. Ce titre molaire $(N_1)_e$ dépend en général de f donc de la cellule utilisée ; cependant, $(N_1)_0$ qui correspond à l'état d'équilibre extrapolé ($f = 0$) n'est fonction que de la température seule. Enfin, bien que variables avec f, nombre sans dimension, les titres $(N_1)_e$ sont indépendants de la valeur de l'aire A de la section du corps de cellule, explicitement ; ceci peut être important pour la reproductibilité d'essais semblables utilisant des cellules de dimensions variables.

II.45.3. — *Étude des temps d'expériences*

Ainsi qu'il vient d'être dit, le titre molaire N_1 en oxyde de sodium dans la phase liquide tend vers une limite $(N_1)_e$. Il s'agit de déterminer le temps nécessaire pour parvenir à l'état stationnaire caractérisé par ce titre $(N_1)_e$. Nous allons donc étudier l'évolution de N_1 en fonction du temps, en supposant que nous partions de carbonate Na_2CO_3 pur à une température fixée. Dans le calcul qui va suivre, dont l'objet est de nous donner un ordre de grandeur des temps d'expériences et, si possible, des limites inférieures, nous allons admettre une fois encore que le système différentiel [II.451.8] caractérise le phénomène depuis l'instant $t = 0$. Cette approximation ne se justifie que dans la mesure où la phase d'évolution rapide du système (dans les premiers instants) au cours de laquelle on ne peut appliquer les lois de l'équilibre en toute certitude, est peu étendue en regard du reste de la durée de l'essai, durée pendant laquelle le système évolue très lentement et se trouve assez près de l'état stationnaire.

L'équation [II.452.1] fournit une expression de $\frac{dN_1}{dt}$:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{106}{x_1} \left[\frac{1}{44} \frac{dQ_{CO_2}}{dt} - \frac{1}{62} \frac{dQ_{Na_2O}}{dt} \right]$$

dans laquelle, rappelons-le, x_1 désigne approximativement la masse de la phase liquide

$$\frac{dQ_{CO_2}}{dt} = \varphi_{CO_2} \qquad \text{et} \qquad \frac{dQ_{Na_2O}}{dt} = \varphi_{Na_2O}$$

étant les débits instantanés d'anhydride carbonique CO_2 et d'oxyde de sodium Na_2O (sous forme d'oxygène O_2 et de sodium gazeux Na). En remplaçant φCO_2 et φNa_2O par leur expression tirée des équations [II.451.14 et 15], il vient, après mise en évidence de $(N_1)_e$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{106}{x_1} \frac{1}{44} [illegible]\, C \frac{[illegible]}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}} \frac{K_1}{N_1} \left[1 - \left(\frac{N_1}{(N_1)_e} \right)^{[illegible]} \right] \qquad [II.453.1]$$

D'où le temps $\mathfrak{T}_e$ pour arriver à l'état stationnaire :

$$\mathfrak{T}_e = \frac{44}{106} \frac{[illegible]}{[illegible]\, C K_1} \int_0^{(N_1)_e} \frac{x_1 N_1}{\left[1 - \left(\frac{N_1}{(N_1)_e} \right)^{[illegible]} \right]} dN_1 \qquad [II.453.2]$$

Posons $N_1 = (N_1)_e u$; évidemment : $dN_1 = (N_1)_e\, du$.
Admettons par ailleurs que x_1 varie peu et reste voisin de X, masse de carbonate introduite au départ.

$$\mathfrak{T}_e = 0{,}0025 \frac{X \left(1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2} \right)}{C K_1 f} (N_1)_e^2 \int_0^1 \frac{u\, du}{1 - u^{2,5}} \qquad [II.453.3]$$

Si nous posons :

$$D = 0{,}0025 \frac{X \left(1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2} \right)}{C K_1 f} (N_1)_e^2 \qquad [II.453.4]$$

$$\mathfrak{T}_e = D \int_0^1 \frac{u}{1 - u^{2,5}}\, du \qquad [II.453.5]$$

$\mathfrak{T}_e$ est théoriquement infini ; nous allons donc étudier :

$$(\mathfrak{T}_e)_u = D \int_0^u \frac{u}{1 - u^{2,5}}\, du \qquad [II.453.6]$$

pour diverses valeurs de u lorsque $u \to 1$, c'est-à-dire $N_1 \to (N_1)_e$. Pour cela nous traçons la courbe

$$Y_1 = \frac{u}{1 - u^{2,5}}$$

et nous la planimétrons. D'où les résultats figurant dans le tableau II. Le coefficient D, homogène à un temps exprimé en minutes, dépend du coefficient d'évaporation $(\alpha)CO_2$ qui n'est pas connu. Pour lever cette indétermination, nous allons évaluer D en remarquant que

$$\frac{f}{(\alpha)CO_2}$$

est une fonction décroissante de f voisine de $\frac{1}{f}$ lorsque f est petit. On peut donc écrire pour de faibles valeurs de f (petits orifices)

$$D = 0{,}0625 \frac{X}{C} \frac{[(N_1)_e]^2}{K_1 f} \qquad \text{II.453.7}$$

En général, nous choisirons $X \simeq 9$ g. En outre, les cellules d'effusion utilisées ont toutes le même diamètre de corps intérieur $2R_c = 16$ mm ce qui donne $A = 64\pi$ mm². D'après [II.451.1]

$$C = 26\,580 \frac{A}{\sqrt{T}} = \frac{5\,342\,500}{\sqrt{T}}$$

Enfin, en reprenant l'équation [II.452.5]

$$\log (N_1)_e = -0{,}35 - \frac{1\,479}{T}$$

puisque :

$$(N_1)_e < (N_1)_0$$

Il vient finalement

$$\log D \simeq 1/2 \log T + \frac{12\,360}{T} - 11{,}17 - \log f \qquad \text{[II.453.8]}$$

Le plus petit orifice cellulaire utilisé dans nos essais a un diamètre voisin de 1 mm (cellule $\varnothing_1$), ce qui conduit à $f \simeq 4.10^{-3}$. La valeur maximum de D correspond au minimum de température ; par exemple pour T = 1 130 °K on trouve D = 4 500 mn. Par contre pour T = 1 300 °K (température maximum) D = 200 mn. Cette comparaison nous permet de caractériser l'influence de la température sur les temps d'expériences.

A l'aide des valeurs de $\int_0^u Y_1\,du$ tirées du tableau II, nous avons calculé les temps nécessaires pour atteindre des titres N_1 repérés par rapport à $(N_1)_e$ au moyen de la variable u. Nous avons tracé la courbe :

$$\frac{N_1}{(N_1)_e} = f(t)$$

pour la cellule $\varnothing_1$ à différentes températures (planche 9). En reprenant le même calcul pour la cellule $\varnothing_2$ (diamètre d'orifice $2R_0 = 2$ mm), nous constatons que la courbe :

$$\frac{N_1}{(N_1)_e} = f(t)$$

pour une température de 1 130 °K est à peu près confondue avec la courbe correspondante de $\varnothing_1$ tracée à la température de 1 200 °K (planche 9). Cette comparaison nous permet de caractériser l'influence de la caractéristique cellulaire f sur les temps d'expériences.

Étude des temps d'expériences pour la cellule $\varnothing_1$

TABLEAU II

u	Y_1	$\int_0^u Y_1\,du$	$(\mathcal{C}_e)_u$ à 1 130 °K	$(\mathcal{C}_e)_u$ à 1 300 °K
0	0	0	0	0
0,1	0,104	0,0023	37	2
0,2	0,224	0,023	103	4
0,3	0,368	0,046	207	8
0,4	0,553	0,085	382	16
0,5	0,806	0,148	666	30
0,6	1,175	0,244	1 100	48
0,7	1,782	0,378	1 700	76
0,8	2,985	0,605	2 720	122
0,9	6,570	1,040	4 680	208
0,95	13,60	1,498	6 740	300
0,96	17,15	1,648	7 420	330
0,97	23,08	1,832	8 230	366
0,98	35,00	2,100	9 440	420
0,99	70,60	2,630	11 820	526
1	∞	∞	(?)	5 (?)

$(N_1)_e$: titre molaire à l'état stationnaire

N_1 : titre molaire à l'instant t

$$u = \frac{N_1}{(N_1)_e}$$

$$Y_1 = \frac{u}{1 - (u)^{7/5}}$$

$(\mathcal{C}_e)_u$: temps d'expérience :

$$(\mathcal{C}_e)_u = D \int_0^u Y_1\,du$$

D : coefficient de temps exprimé en minutes :

Cellule $\varnothing_1$ { D = 4 500 à 1 130 °K ; D = 200 à 1 300 °K

De l'examen du réseau de courbes de la planche 9, il ressort que des temps d'essai de 40 h maximum sont suffisants pour que le titre molaire $(N_1)_e$ en oxyde de sodium Na_2O dans la phase liquide soit atteint par défaut avec une précision meilleure que 5 %, sauf dans

II.454 — *Etude de la courbe* $Q_{tot} = f(t)$

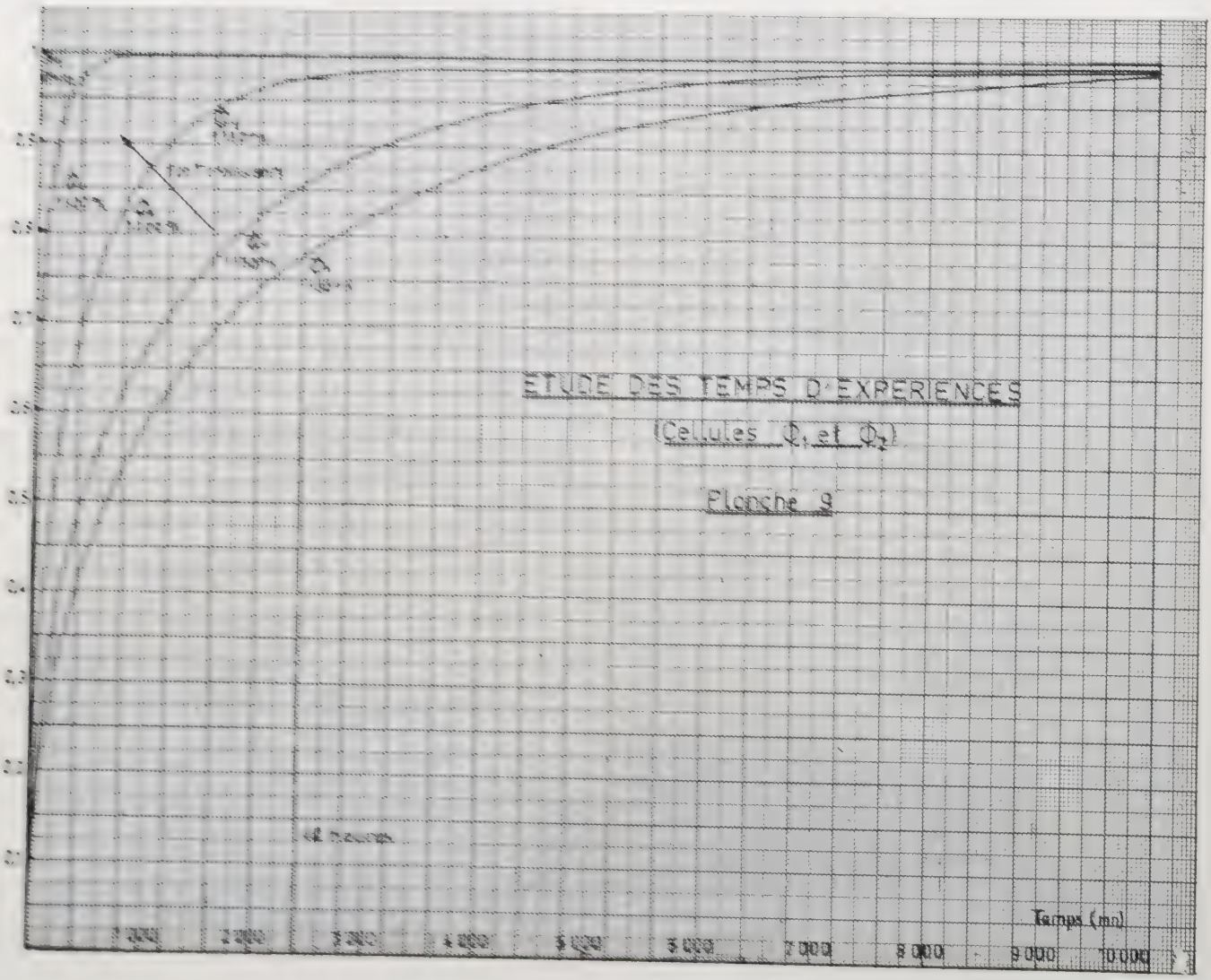
Nous allons étudier le comportement de la perte en poids totale $Q_{tot} = QCO_2 - QNa_2O$ au cours du temps en nous basant sur les travaux de Motzfeldt (17) à ce sujet. Nous allons [illegible] les propriétés établies à partir des [illegible] des considérations théoriques développées dans les sections précédentes, un certain nombre, bien que constatées, n'ont pas été démontrées par Motzfeldt.

La méthode choisie consiste à étudier la courbe $Q_{tot} = f(t)$

II.454.1. — *Forme*

D'après la définition qui vient d'être donnée, QCO_2 et QNa_2O désignant les pertes en poids d'anhydride carbonique CO_2 et d'oxyde de sodium Na_2O depuis l'instant [illegible]

$$Q_{tot} = QCO_2 - QNa_2O \qquad [II.4541.1]$$



Nous allons chercher si la courbe $Q_{tot} = f(t)$ présente un extrêmum ou un point d'inflexion.

De l'équation [II.4541.1] il découle :

$$q_{tot} = \frac{dQ_{tot}}{dt} = \frac{dQCO_2}{dt} + \frac{dQNa_2O}{dt} = qCO_2 + qNa_2O \qquad [II.4541.2],$$

qCO_2 et qNa_2O étant les débits instantanés d'anhydride carbonique et d'oxyde de sodium. Il est bien évident que :

$$qCO_2 + qNa_2O > 0$$

La courbe est constamment croissante et ne présente pas d'extrêmum.

S'il existe un point d'inflexion, en ce point :

$$\frac{d^2Q_{tot}}{dt^2} = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \frac{dqCO_2}{dt} + \frac{dqNa_2O}{dt} = 0$$

D'après [II.451.14 et 15], on doit avoir :

$$-6{,}64\ C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}} K_1 \left[\frac{1}{N_1}\right]^2 \frac{dN_1}{dt}$$

$$+ 8{,}25\ C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)Na}} [K_2]^{4/5} \frac{2}{5} [N_1]^{-3/5} \frac{dN_1}{dt} = 0$$

Soit $(N_1)_i$ le titre molaire qui correspond au point d'inflexion. La condition précédente s'écrit, en réintroduisant $(N_1)_e$ (équation [II.452.3]) :

$$\frac{dN_1}{dt} \times \frac{8{,}25 \times 2}{5} C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)Na}} \frac{[K_2]^{4/5}}{[(N_1)_i]^{4/5}} \left[1 - \frac{44 \times 5}{62 \times 2} \left[\frac{(N_1)_e}{(N_1)_i}\right]^{7/5}\right] = 0$$

Deux cas se présentent :

$$-1)\ \frac{dN_1}{dt} = 0 \qquad N_1 = (N_1)_e$$

C'est l'état stationnaire du type asymptotique (planche 9)

$$-2)\ [(N_1)_i]^{7/5} = 1{,}775\ [(N_1)_e]^{7/5}$$

donc :

$$(N_1)_i > (N_1)_e$$

Comme on part à l'instant $t = 0$ de $N_1 = 0$, il est impossible d'atteindre $(N_1)_i$ puisque l'état stationnaire apparaît à un titre $(N_1)_e$ intermédiaire.

Remarque : la condition : $\frac{d^2Q_{tot}}{dt^2} = 0$

correspond au minimum de débit possible :

$$\frac{dq_{tot}}{dt} = 0$$

minimum que l'on ne peut atteindre. On démontrerait de même que l'on ne peut atteindre le minimum de pression totale au sein de la cellule, la valeur du titre molaire correspondant étant $1{,}23\ (N_1)_e$.

II.454.2. — *Conditions au voisinage de* $t = 0$

Nous allons reprendre, en la complétant, la méthode de calcul utilisée par Motzfeldt (17). D'après les équations [II.451.14 et 15] :

$$qCO_2 = \frac{dQCO_2}{dt}$$

est théoriquement infini au départ (moyennant les réserves faites à ce sujet sur la validité des hypothèses) ; par contre :

$$qNa_2O = \frac{dQNa_2O}{dt}$$

est nul. Tout se passe dans les premiers instants comme si l'oxyde Na_2O n'était pas volatil.

Soit dz le nombre de môles d'anhydride carbonique effusées pendant le temps dt :

$$dz = \frac{dQCO_2}{44} 10^{-3} \qquad [II.4542.1]$$

(masses exprimées en mg).

D'après [II.451.14] :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{44} \frac{dQCO_2}{dt} 10^{-3} = \frac{6{,}64}{44} 10^{-3} C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}} \frac{K_1}{N_1} \qquad [II\ 4542\text{-}2]$$

(l'approximation $N_1 \ll 1$ est d'autant plus juste que nous sommes au voisinage de $t = 0$). La réaction (R_1) de décomposition s'écrit :

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$$

A l'instant $t = 0$ il y a au total z_0 môles de carbonate Na_2CO_3 liquide, avec :

$$z_0 = \frac{X}{106} 10^{-3}$$

Si X est exprimé en mg.

A l'instant t, il y a, en supposant que l'oxyde Na_2O est stable, $z_0 - z$ môles de carbonate et z môles d'oxyde dans la phase liquide. Donc :

$$N_1 = \frac{z}{z_0}$$

et, d'après [II.4542.2] :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{10^{-3}}{44} 6{,}64\ C \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}} \frac{K_1}{z} \frac{X}{106} 10^{-3}$$

Par intégration, il vient :

[illegible]

ou encore

[illegible]

[illegible]

(II.4542.4)

C constante pour une température donnée

[illegible]

K_1 constante d'équilibre. X masse de carbonate au départ. Cette équation est semblable à celle indiquée par Mortsfeldt (17) au coefficient [illegible] près.

Voyons maintenant quelle est l'évolution de la quantité d'oxyde de sodium évaporée QNa_2O qui n'est pas nulle en réalité. D'après (II.451.1) :

[illegible]

On remplace t par son expression tirée de (II.4542.5) :

[illegible]

et en intégrant,

[illegible]

(II.4542.6)

Considérons le rapport λ_0 des masses totales évaporées QNa_2O et QCO_2. Tous calculs faits, il vient :

[illegible]

(II.4542.6)

En introduisant le titre molaire à l'état stationnaire (X_1)$_e$ donné par l'équation (II.452.3), nous obtenons

[illegible]

c'est-à-dire, en exprimant le temps en fonction du rapport λ_0

[illegible]

Cette équation peut encore s'écrire, en réintroduisant le coefficient D tiré de l'équation (II.453.4)

$$t \simeq D\,\lambda_0^{\,[illegible]} \qquad (II.4542.7)$$

Revenons à la définition de λ_0 : c'est le rapport des quantités totales évaporées d'oxyde de sodium et d'anhydride carbonique ; ce rapport va aussi représenter la marge d'erreur faite dans le calcul du titre molaire X_1 en supposant l'oxyde Na_2O non volatil.

Ainsi, pour :

$\lambda_0 = 10\ \%$	$t = 57.10^{-3}$ D
$5\ \%$	14.10^{-3} D
$2\ \%$	57.10^{-4} D
$1\ \%$	14.10^{-4} D

Nous avons vu, au cours des calculs conduisant à la détermination des temps $(\mathcal{T}_e)_u$ (Section II.45.3) que ces temps dépendaient de l'intégrale définie :

$$\int_0^u Y_1\,du$$

Nous constatons sur le tableau II que :

$$\int_0^{u} Y_1\,du \simeq 1$$

pour $u = 0{,}9$, ce qui donne $(\mathcal{T}_e)_{0,9} \simeq D$. Ceci montre que, en admettant une marge d'erreur de 2 % par exemple, les équations (II.4542.4 et 5) sont valables de $t = 0$ à $t = 4\ ‰\ (\mathcal{T}_e)_{0,9}$, $(\mathcal{T}_e)_{0,9}$ étant la durée d'expérience nécessaire pour que le titre molaire en oxyde Na_2O passe de la valeur 0 à la valeur $0{,}9\ (X_1)_e$.

Conséquence pratique. — On a levé l'indétermination existant au départ pour l'intégration graphique du système (II.451.S). En effet, nous connaissons une expression approchée des pertes en poids totales d'anhydride carbonique CO_2 et d'oxyde de sodium Na_2O (considéré globalement) au voisinage immédiat de l'origine. L'intégration graphique au-delà du temps $t = 4\ ‰\ (\mathcal{T}_e)_{0,9}$ est donc rendue possible de la manière suivante : connaissant à un instant donné les quantités évaporées depuis l'instant $t = 0$, QCO_2 et QNa_2O, il est aisé de déterminer le titre

molaire instantané N_1 au moyen de l'équation [II.451.18] ; à partir de cette valeur calculée de N_1, on obtient $\frac{dQCO_2}{dt}$ et $\frac{dQNa_2O}{dt}$ à partir des équations [II.451.14 et 15]. La largeur d'un intervalle de temps dt donne de nouvelles valeurs de Q_{CO_2} et Q_{Na_2O} et ainsi de suite.

Remarque. — Il importe peu que les hypothèses de calcul au voisinage de $t = 0$ ne soient pas rigoureuses ; on constate en effet que les approximations précédentes ne sont utiles que dans un très court intervalle de temps suffisant pour démarrer l'intégration graphique. Une erreur importante dans la détermination des diverses quantités qui caractérisent l'évolution du système pendant les premiers instants de l'essai ne saurait altérer de façon sensible les résultats concernant l'état stationnaire que nous étudierons ultérieurement.

II.454.3. — *Étude de l'excès de perte en poids*

D'après les hypothèses et les conclusions des sections précédentes, si nous représentons graphiquement en fonction du temps les quantités totales évaporées Q_{CO_2}, Q_{Na_2O} et Q_{tot} :

1 - la courbe $Q_{CO_2} = f(t)$ a une allure parabolique au voisinage de l'origine où elle est tangente à l'axe OQ ; elle tend ensuite vers une droite de pente :

$$\mu_1 = \left(\frac{dQCO_2}{dt}\right)_e$$

au fur et à mesure que le temps augmente et que l'on se rapproche de l'état stationnaire.

2 - la courbe $Q_{Na_2O} = f(t)$ est tangente en O à l'axe Ot ; elle tend ensuite à devenir une droite de pente :

$$\mu_2 = \left(\frac{dQNaO_2}{dt}\right)_e$$

lorsque l'on s'approche de l'état stationnaire.

3 - d'une façon analogue la courbe $Q_{tot} = f(t)$ quitte l'origine avec une allure parabolique (tangente à OQ) et tend vers une droite de pente $\mu_1 + \mu_2$ lorsque t augmente.

Les pentes μ_1 et μ_2 sont obtenues à partir des équations [II.451.14 et 15] dans lesquelles $N_1 = (N_1)_e$. Il existe entre ces pentes la relation $\frac{\mu_1}{44} = \frac{\mu_2}{62}$ en vertu de l'équation [II.452.2] qui donne comme condition de nullité de $\frac{dN_1}{dt}$: $\frac{qCO_2}{44} = \frac{qNa_2O}{62}$.

Nous allons rechercher les équations des asymptotes aux courbes

$$Q_{CO_2} = f(t), \qquad Q_{Na_2O} = f(t), \qquad Q_{tot} = f(t)$$

Remarque. — En réalité ce ne sont pas de véritables asymptotes puisque la masse X introduite au départ peut être volatilisée intégralement au bout d'un temps qui n'est pas infini

D'après l'équation [II.451.14], en négligeant N_1 devant l'unité nous aurons, au bout du temps $\mathcal{C}_e$ nécessaire pour parvenir à l'état stationnaire

$$Q_{CO_2} = \int_0^{\mathcal{C}_e} 6{,}64\ C\ \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}}\ \frac{K_1}{N_1}\ dt$$

Si le titre molaire à l'état stationnaire était déjà atteint pour $t = 0$, la quantité totale d'anhydride carbonique évaporée serait :

$$Q'_{CO_2} = 6{,}64\ C\ \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}}\ \frac{K_1}{(N_1)_e}\ \mathcal{C}_e$$

L'équation de l'asymptote à la courbe $Q_{CO_2} = f(t)$ s'écrit :

$$Q_{CO_2} = \mu_1 t + \Delta Q_{CO_2}$$

Pour $t = \mathcal{C}_e$, nous avons :

$$\mu_1 \mathcal{C}_e + \Delta Q_{CO_2} = Q_{CO_2}$$

D'où :

$$\Delta Q_{CO_2} = Q_{CO_2} - Q'_{CO_2} =$$

$$= 6{,}64\ C\ \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}}\ K_1 \int_0^{\mathcal{C}_e} \left[\frac{1}{N_1} - \frac{1}{(N_1)_e}\right] dt \qquad [II.4543.1]$$

D'une manière analogue l'équation de l'asymptote à la courbe $Q_{Na_2O} = f(t)$ s'écrit :

$$Q_{Na_2O} = \mu_2 t + \Delta Q_{Na_2O}$$

En procédant comme précédemment, on trouve, tous calculs faits :

$$-\Delta Q_{Na_2O} =$$

$$= 8{,}25\ C\ \frac{f}{1 + \frac{f}{(\alpha)Na}}\ [K_2]^{3/5} \int_0^{\mathcal{C}_e} \left[[(N_1)_e]^{3/5} - [N_1]^{3/5}\right] dt \qquad [II.4543.2]$$

Nous constatons d'ailleurs que $\Delta Q_{Na_2O} < 0$ et que $\Delta Q_{CO_2} > 0$, ce qui est compatible avec les conclusions concernant l'évolution des débits d'évaporation au cours du temps.

D'après l'équation [II.452.1] :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{106}{x_1}\left[\frac{1}{44}\frac{dQCO_2}{dt} - \frac{1}{62}\frac{dQNa_2O}{dt}\right],$$

on peut écrire, en utilisant les équations [II.451.14 et 15] :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{106 \times 6{,}64}{44} \times \frac{1}{x_1}\frac{Cf}{\left(1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}\right)}\frac{K_1}{N_1}\left[1 - \left[\frac{N_1}{(N_1)_e}\right]^{7/5}\right] \qquad [II.4543.3]$$

ou bien :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{106 \times 8{,}25}{62} \times \frac{1}{x_1}\frac{Cf}{\left(1 + \frac{f}{(\alpha)Na}\right)}[K_2]^{2/5}\left[\left[\frac{(N_1)_e}{N_1}\right]^{7/5} - 1\right][N_1]^{2/5} \qquad [II.4543.4]$$

Les équations [II.4543.3 et 4] permettent de mettre en évidence deux expressions de dt que nous reportons respectivement dans les équations [II.4543.1 et 2]. Il vient :

$$\Delta QCO_2 = \frac{44}{106}\int_0^{(N_1)_e} x_1 N_1\left[\frac{1}{N_1} - \frac{1}{(N_1)_e}\right]\left[1 - \left[\frac{N_1}{(N_1)_e}\right]^{7/5}\right]^{-1} dN_1$$

$$-\Delta QNa_2O = \frac{62}{106}\int_0^{(N_1)_e} x_1\left[[(N_1)_e]^{2/5} - [N_1]^{2/5}\right][N_1]^{-3/5}\left[\left[\frac{(N_1)_e}{N_1}\right]^{7/5} - 1\right]^{-1} dN_1$$

Nous posons $N_1 = (N_1)_e u$, u variant de o à 1 ; comme $dN_1 = (N_1)_e\, du$ il vient :

$$\Delta QCO_2 = \frac{44}{106}(N_1)_e\int_o^1 x_1\frac{1-u}{1-u^{7/5}}\,du \qquad [II.4543.5]$$

$$-\Delta QNa_2O = \frac{62}{106}(N_1)_e\int_o^1 x_1\frac{u\,[1-u^{2/5}]}{1-u^{7/5}}\,du \qquad [II.4543.6]$$

Nous admettrons, comme dans la Section II.45.3, que la masse de la phase liquide, voisine de x_1, varie peu et reste proche de X, masse de carbonate introduite au départ.

$$\Delta QCO_2 = \frac{44}{106}(N_1)_e X\int_o^1 \frac{1-u}{1-u^{7/5}}\,du$$

$$-\Delta QNa_2O = \frac{62}{106}(N_1)_e X\int_o^1 \frac{(1-u^{2/5})}{1-u^{7/5}}\,u\,du$$

D'où :

$$\frac{\Delta QCO_2}{\Delta QNa_2O} = \frac{44}{62}\frac{\int_0^1 \frac{1-u}{1-u^{7/5}}\,du}{\int_0^1 \frac{[1-u^{2/5}]}{1-u^{7/5}}\,u\,du} = h_1 \qquad [II.4543.7]$$

Sous condition que x_1 varie peu, h_1 est une constante indépendante de la cellule choisie, de la masse X introduite au départ, et de la température.

Posons :

$$Y_2 = \frac{1-u}{1-u^{7/5}} \qquad [II.4543.8]$$

$$Y_3 = \frac{[1-u^{2/5}]\,u}{1-u^{7/5}} \qquad [II.4543.9]$$

Il reste à planimétrer les courbes $Y_2 = f(u)$ et $Y_3 = g(u)$ entre les valeurs o et 1 de la variable u.

D'après l'équation [II.451.18] qui définit le titre molaire N_1, on remplace QCO_2 et QNa_2O par leurs valeurs prises sur les asymptotes. Nous obtenons :

$$(N_1)_e = \frac{\frac{\mu_1 t + \Delta QCO_2}{44} - \frac{\mu_2 t + \Delta QNa_2O}{62}}{\frac{X}{106} - \frac{\mu_2 t + \Delta QNa_2O}{62}}$$

Or, on peut écrire :

$$\frac{\mu_2 t + \Delta QNa_2O}{62} \ll \frac{X}{106}$$

d'après l'hypothèse $x_1 \simeq X$. De plus, comme :

$$\frac{\mu_1}{44} = \frac{\mu_2}{62}$$

il reste :

$$(N_1)_e = \frac{\frac{\Delta QCO_2}{44} - \frac{\Delta QNa_2O}{62}}{\frac{X}{106}} \qquad [II.4543.10]$$

Soit ΔX la masse d'anhydride carbonique CO_2 qu'il faudrait prélever au départ pour transformer la masse X de carbonate pur en solution oxyde-carbonate au titre $(N_1)_e$.

$$(N_1)_e = \frac{\frac{\Delta X}{44}}{\frac{X}{106}} \qquad [II.4543.11]$$

En comparant avec [II.4543.10], il vient :

$$\frac{\Delta X}{44} = \frac{\Delta Q CO_2}{44} - \frac{\Delta Q Na_2O}{62} \qquad [II.4543.12]$$

Par ailleurs, il est clair que l'ordonnée à l'origine de l'asymptote à la courbe $Q_{tot} = f(t)$ est telle que :

$$\Delta Q = \Delta Q CO_2 + \Delta Q Na_2O \qquad [II.4543.13]$$

puisque :

$$Q_{tot} = Q CO_2 + Q Na_2O$$

Au total, nous avons les trois équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\dfrac{\Delta Q CO_2}{\Delta Q Na_2O} = h_1 \\ \dfrac{\Delta X}{44} - \dfrac{\Delta Q CO_2}{44} - \dfrac{\Delta Q Na_2O}{62} \\ \Delta Q = \Delta Q CO_2 + \Delta Q Na_2O \end{array} \right.$$

Il existe donc une relation entre ΔQ et ΔX que l'on peut obtenir en éliminant $\Delta Q CO_2$ et $\Delta Q Na_2O$ entre les trois équations ci-dessus.

Tous calculs faits :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta X} = \frac{h_1 - 1}{h_1 + 0{,}71} \qquad [II.4543.14]$$

Après avoir planimétré les courbes $Y_2 = f(u)$ et $Y_3 = g(u)$, il vient :

$$\frac{\int_0^1 Y_2\, du}{\int_0^1 Y_3\, du} = 4{,}31 \qquad \text{d'où } : h_1 = 3{,}06$$

finalement :

$$\Delta Q \simeq 0{,}55\, \Delta X \qquad [II.4543.15]$$

Motzfeldt (17) a donné la relation $\Delta Q \simeq 0{,}6\, \Delta X$ sans l'étayer par une démonstration théorique ; c'est sans doute à la suite de l'intégration graphique du système [II.451.S] qu'elle a été obtenue.

Lorsque l'on étudie $(h_1)u$ pour diverses valeurs de u à l'aide de l'équation :

$$(h_1)_u = \frac{44}{62} \frac{\int_0^u Y_2\, du}{\int_0^u Y_3\, du}$$

on constate que $(h_1)u$ est une fonction décroissante de u en particulier pour $u \simeq 0{,}9$.

Par exemple si :

$$u = 0{,}8 \qquad (h_1)\, 0{,}8 = 3{,}56$$

et :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta X} = 0{,}6$$

c'est-à-dire que l'on retrouve la valeur donnée par Motzfeldt. On peut donc penser que la divergence entre les deux résultats peut être imputable d'une part à l'imprécision de la méthode graphique et, d'autre part, au fait que les temps d'expériences employés par Motzfeldt n'ont pas été suffisants.

Cette importante relation ($\Delta Q = 0{,}55\, \Delta X$) indépendante de la cellule considérée et de la température, dans laquelle ΔQ peut être défini comme un « excès de perte en poids » (pour reprendre la terminologie de Motzfeldt), va trouver une application immédiate dans le choix des temps d'expériences.

II.454.4. — *Application aux temps d'expériences*

Lorsque l'état stationnaire est atteint, la courbe $Q_{tot} = f(t)$ peut être assimilée à son asymptote.

$$Q_{tot} = \Delta Q + (\mu_1 + \mu_2)\, t$$

avec :

$$\mu_1 = 6{,}64 \frac{C f K_1}{\left(1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}\right) (N_1)_e}$$

(d'après l'équation [II.451.14])

Comme, de plus :

$$\frac{\mu_2}{62} = \frac{\mu_1}{44}$$

on peut remplacer $\mu_1 + \mu_2$ par $\frac{106}{44}\mu_1$

Dans ces conditions, au bout du temps $\mathcal{C}_e$:

$$Q_{tot} = \Delta Q + \frac{106 \times 6{,}64}{44} \frac{C f K_1}{\left(1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}\right) (N_1)_e} \mathcal{C}_e$$

Reprenons l'expression de $\mathcal{C}_e$ donnée par [II.453.3] Il vient, tous calculs faits :

$$Q_{tot} = \Delta Q + X(N_1)_e \int_0^1 \frac{u}{1 - u^{7/5}}\, du \qquad [II.4544.1]$$

Or $\Delta Q = 0{,}55\, \Delta X$ d'après [II.4543.15], avec :

$$\Delta X = \frac{44}{106} X(N_1)_e \qquad \text{(équation [II.4543.11])}.$$

D'où :

$$Q_{tot} = \left[\frac{0{,}55 \times 44}{106} + \int_0^1 \frac{u}{1 - u^{7/5}}\, du \right] X(N_1)_e$$

Nous savons que :

$$\int_0^1 \frac{u}{1 - u^{7/5}}\, du$$

n'a pas de valeur finie. Avec une erreur de 1 % sur le titre molaire $(N_1)_e$ caractérisant l'état stationnaire, c'est-à-dire pour $u = 0{,}99$, on trouve sur le tableau II :

$$\int_0^{0{,}99} \frac{u}{1 - u^{7/5}}\, du = 2{,}63$$

d'où :

$$Q_{tot} = (0{,}22 + 2{,}63)\, X(N_1)_e$$

Nous prendrons :

$$Q_{tot} \simeq 3\, X(N_1)_e \qquad [II.4544.2]$$

Remarque. — Dans l'expression précédente de la masse totale évaporée Q_{tot}, nous constatons que l'ordonnée à l'origine ΔQ n'intervient que pour une faible part (équation [II.4544.1]). La relation $\Delta Q = 0{,}55\ \Delta X$ établie à partir des hypothèses et approximations faites au voisinage de $t = 0$, peut n'être qu'approchée ; ceci n'a finalement pas grande importance. En effet, le but des calculs qui précèdent est de nous fournir une évaluation des grandeurs qui nous permettront ultérieurement de caractériser l'état stationnaire.

Conséquences

1 - Le titre molaire $(N_1)_e$ étant toujours inférieur à 3 % dans le domaine de températures envisagé et quelle que soit la cellule (Section II.452), Q_{tot} sera inférieur à 0,1 X, ce qui justifie l'approximation faite à de nombreuses reprises dans les calculs précédents : $x_1 \simeq X$.

2 - Ayant un ordre de grandeur du titre molaire maximum $(N_1)_e$ donné par $(N_1)_o$, titre molaire à l'équilibre extrapolé ($f = 0$), les temps d'expériences choisis seront tels que :

$Q_{tot} \simeq 3\ X(N_1)_o$, et ce, avant information complémentaire sur $(N_1)_e$.

A titre d'exemple, pour une masse X de carbonate introduite au départ, $(N_1)_o$ étant obtenu à partir de l'équation [II.452.5] :

Température T °K	Perte en poids totale Q_{tot} mg
1 130	590
1 150	620
1 200	700
1 250	810
1 300	890

Bien entendu, ces valeurs conviennent parfaitement aux orifices très petits puisque le titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$ augmente lorsque la caractéristique cellulaire f diminue. Il en va différemment pour les orifices de gros diamètres et, à la suite d'essais permettant de déterminer les valeurs de $(N_1)_e$, nous choisirons les pertes en poids Q_{tot} convenables à partir de l'équation [II.4544.2] :

$$Q_{tot} \simeq 3\ X(N_1)_e$$

II.454.5. — *Tracé des courbes*

Nous avons tracé planche 10 les courbes $Q = f(t)$ à l'aide de tous les renseignements acquis dans les sections précédentes. Nous rappelons cependant que ΔQ, ΔQCO_2, ΔQNa_2O désignant les ordonnées à l'origine des asymptotes aux courbes $Q_{tot} = f(t)$, $QCO_2 = f(t)$ et $QNa_2O = f(t)$, ΔX étant la masse d'anhydride carbonique qu'il faudrait ôter au départ à la masse X de carbonate pur pour obtenir une solution d'oxyde au titre $(N_1)_e$:

$$\Delta QCO_2 = 3{,}06 \mid \Delta QNa_2O \mid$$
$$\Delta Q = \Delta QCO_2 - \mid \Delta QNa_2O \mid$$
$$\Delta X = 1{,}83\ \Delta Q$$
$$(Q_{tot})_{t=\mathcal{C}_e} = 12{,}5\ \Delta Q \quad \text{(autre forme de [II.4544.2]}$$

$$\frac{\mu_1}{44} = \frac{\mu_2}{62} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{106}$$

Les courbes $N_1 = f(t)$ ont été représentées sous la forme :

$$u = \frac{N_1}{(N_1)_e} = f(t)$$

sur la planche 9, N_1 étant le titre molaire instantané en oxyde de sodium dans la phase liquide et $(N_1)_e$ le titre molaire à l'état stationnaire.

Nous possédons ainsi une représentation analytique complète du phénomène dans sa phase transitoire, à température fixée, pour une cellule donnée, et pour une masse X de carbonate introduite au départ.

Il reste maintenant à définir les propriétés particulières de l'état stationnaire, ce qui va nous permettre de caractériser les grandeurs importantes et de faire le choix des mesures à effectuer.

II.45.5. — *Étude de l'état stationnaire*

Supposons que le titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$ soit atteint. Désormais $(N_1)_e = C^{te}$ au cours du temps. En vertu de l'équation [II.451.18], nous pouvons écrire :

$$\frac{\frac{x_2}{62}}{\frac{x_1}{106} + \frac{x_2}{62}} = (N_1)_e = C^{te}$$

équation dans laquelle x_1 et x_2 désignent respectivement les masses de carbonate Na_2CO_3 et d'oxyde Na_2O dans la phase liquide. Si dx_1 mg de carbonate et dx_2 mg d'oxyde disparaissent des deux composants de la phase liquide, nous aurons :

$$\frac{\frac{x_2 - dx_2}{62}}{\frac{x_1 - dx_1}{106} + \frac{x_2 - dx_2}{62}} = \frac{\frac{x_2}{62}}{\frac{x_1}{106} + \frac{x_2}{62}} = \frac{\frac{dx_2}{62}}{\frac{dx_1}{106} + \frac{dx_2}{62}} = (N_1)_e$$

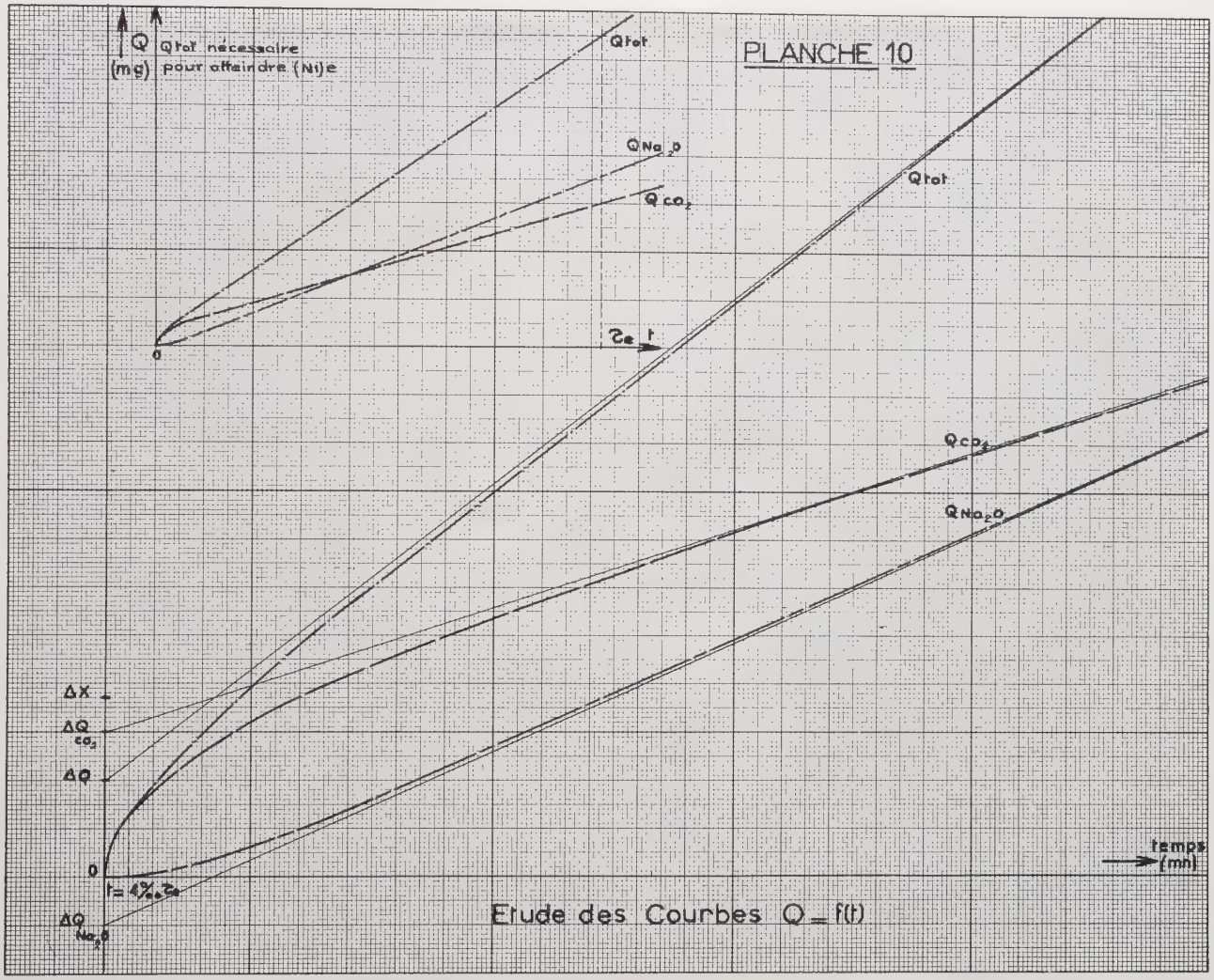
d'où :

$$\frac{\frac{dx_2}{62}}{\frac{dx_1}{106}} = \frac{(N_1)_e}{1 - (N_1)_e} \qquad [II.455.1]$$

Ceci signifie que pour $(N_1)_e$ môles d'oxyde Na_2O disparues, il part simultanément $[1 - (N_1)_e]$ môles de carbonate.

Le schéma du processus d'évaporation se présente donc sous la forme suivante :

$$[1 - (N_1)_e]\ Na_2CO_3 + (N_1)_e\ Na_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [1 - (N_1)_e]\ CO_2 + 2\ Na + 1/2\ O_2 \qquad (R_3)$$



Si n_1, n_2, n_3 désignent respectivement les nombres de môles évaporées par minute d'anhydride carbonique CO_2, de sodium gazeux Na et d'oxygène O_2 :

$$\frac{n_1}{1 - (N_1)_e} = \frac{n_2}{2} = 2n_3 \qquad [II.455.2]$$

Par ailleurs, q_{tot} désignant le débit total d'évaporation et qCO_2, qNa et qO_2 les débits partiels effusants d'anhydride carbonique, de sodium et d'oxygène :

$$q_{tot} = qCO_2 + qNa + qO_2$$
$$= qNa \left[1 + \frac{qCO_2}{qNa} + \frac{qO_2}{qNa}\right] \qquad [II.455.3]$$

Or :

$$\frac{qCO_2}{qNa} = \frac{44}{23}\frac{n_1}{n_2} = \frac{44}{23}\frac{1 - (N_1)_e}{2}$$

et :

$$\frac{q_{O_2}}{q_{Na}} = \frac{32}{23}\frac{n_3}{n_2} = \frac{32}{23} \times \frac{1}{4}$$

d'après l'équation [II.455.2]

En reprenant l'équation [II.455.3], il vient :

$$q_{tot} = q_{Na}\left[1 + \frac{44}{23}\frac{1 - (N_1)_e}{2} + \frac{32}{23} \times \frac{1}{4}\right]$$

Finalement :

$$q_{Na} = 1{,}046\,\frac{q_{tot}}{2{,}41 - (N_1)_e} \qquad [II.455.4]$$

D'une manière semblable on peut déterminer les débits partiels q_{CO_2} et q_{O_2}.

Tous calculs faits :

$$q_{CO_2} = [1 - (N_1)_e]\,\frac{q_{tot}}{2{,}41 - (N_1)_e}, \qquad [II.455.5]$$

$$q_{O_2} = 0{,}364\,\frac{q_{tot}}{2{,}41 - (N_1)_e} \qquad [II.455.6]$$

Nous retrouvons les mêmes équations que Motzfeldt (17). Puisque les trois espèces sont supposées effuser indépendamment (cette hypothèse est acceptable car les libres parcours moyens sont grands devant les dimensions des orifices comme nous le verrons dans la quatrième partie), nous allons leur appliquer individuellement l'équation pratique de l'effusion [II.423.2] :

$$P_m = 37{,}61\ 10^{-6}\,\frac{q}{W_0 B}\sqrt{\frac{T}{M}}$$

(P_m pression au voisinage de l'orifice, q débit effusant, W_o et B facteur de Clausing et aire de l'orifice, T température, M masse molaire du gaz). Comme :

$$f = \frac{W_0 B}{A} \qquad \text{avec} \qquad A = 201\ mm^2$$

(A : aire de la section droite du corps de cellule), il vient :

$$P_m = 18{,}71 \cdot 10^{-8}\,\frac{q\sqrt{T}}{f\sqrt{M}} \qquad [II.455.7]$$

En fonction des expressions des débits effusants q_{Na}, q_{O_2} et q_{CO_2} données par les équations [II.455.4 à 6], nous obtenons, à l'état stationnaire :

$$(P_m)_{CO_2} = \frac{2{,}82\,[1 - (N_1)_e]}{[2{,}41 - (N_1)_e]}\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.8]$$

$$(P_m)_{Na} = \frac{4{,}08}{[2{,}41 - (N_1)_e]}\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.9]$$

$$(P_m)_{O_2} = \frac{1{,}20}{[2{,}41 - (N_1)_e]}\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.10]$$

Comme $(N_1)_e \ll 1$, nous pouvons écrire avec une très bonne précision :

$$(P_m)_{CO_2} = 1{,}17\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.11]$$

$$(P_m)_{Na} = 1{,}69\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.12]$$

$$(P_m)_{O_2} = 0{,}50\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.13]$$

En première approximation, les pressions partielles d'anhydride carbonique, de sodium gazeux et d'oxygène sont proportionnelles entre elles dans des rapports indépendants de la température et de la cellule choisie.

Remarque. — L'examen du schéma (R_3) du processus d'évaporation montre que, pratiquement, le titre molaire $(N_1)_e$ étant inférieur à l'unité, le carbonate s'évapore stoechiométriquement. Il est donc naturel de chercher quelle serait la pression équivalente $(P_m)_{Na_2CO_3}$ au sein de la cellule, donnant le même débit q_{tot} en supposant que le carbonate s'évapore sous forme de molécules entières.

Par application directe de l'équation [II.455.7], nous trouvons :

$$(P_m)_{\substack{Na_2CO_3 \\ \text{théorique}}} = 1{,}82\ 10^{-8}\,\frac{\sqrt{T}}{f}\,q_{tot} \qquad [II.455.14]$$

En comparant avec les équations [II.455.11 à 13] :

$$(P_m)_{\substack{Na_2CO_3 \\ \text{théorique}}} = 0{,}54\,[(P_m)_{CO_2} + (P_m)_{Na} + (P_m)_{O_2}] \qquad [II.455.15]$$

Nous avons implicitement émis, tout au long de l'étude théorique, l'hypothèse de la non-volatilité du carbonate de sodium à l'état moléculaire sans vraiment le justifier. Or, les travaux de Brewer (18, 19, 20) permettent d'affirmer que l'oxyde de sodium Na_2O est très instable à l'état de vapeur ; il semble donc raisonnable de supposer qu'il en est de même pour le carbonate Na_2CO_3. Bien entendu, cette hypothèse fera l'objet d'une vérification.

II.45.6. — *Conclusion. — Problèmes posés*

Pour vérifier que les résultats de l'étude théorique précédente sont bien représentatifs du phénomène étudié et pour illustrer cette étude par les valeurs des grandeurs caractéristiques mises en évidence, nous allons devoir résoudre deux types de problèmes :

— ceux qui ont trait aux hypothèses de base,

— ceux qui concernent les mesures physiques proprement dites correspondant aux calculs précédemment développés.

II.456.1. — *Problèmes concernant les hypothèses de base*

Ces hypothèses sont, rappelons-le, les suivantes :

— solubilité de l'oxyde Na_2O dans le carbonate liquide,

— monoatomicité du sodium Na gazeux,

— dissociation de l'oxyde Na_2O en éléments simples (sodium gazeux Na et oxygène O_2), ceux-ci étant en proportions stoechiométriques.

A ces trois hypothèses fondamentales, il convient d'ajouter celle qui concerne la non-volatilité du carbonate Na_2CO_3 à l'état moléculaire.

La première hypothèse qui s'appuie sur les travaux récents de Recapet (69) semble raisonnable étant donné la faiblesse des titres molaires N_1 en oxyde de sodium dans le domaine d'étude considéré.

Nous admettons la seconde hypothèse dont la vérification conduirait à une étude sortant du cadre du présent travail. D'ailleurs la littérature en fait état (22).

Enfin, les deux dernières hypothèses admises concernant la volatilité de l'oxyde Na_2O et du carbonate Na_2CO_3 vont donner lieu à des aménagements spéciaux dans l'appareillage utilisé. Nous nous contenterons de vérifier que les résultats observés ne sont pas en désaccord avec ces hypothèses.

Il y a lieu d'ajouter que nous avons supposé tout au long de l'étude théorique que :

1 - les lois de l'équilibre pouvaient être appliquées à chaque instant à un système-hors d'équilibre.

2 - les hypothèses concernant le comportement des gaz au cours du processus d'effusion (libre parcours moyen dix fois plus élevé que le diamètre de l'orifice) étaient satisfaites.

En ce qui concerne l'hypothèse (1), nous établirons une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques issus de l'intégration du système [II.451.S] Nous chercherons si ces deux types de résultats sont compatibles.

Enfin nous étudierons le domaine de validité de l'équation de l'effusion, au point de vue du libre parcours moyen, à la suite des résultats obtenus pour l'état stationnaire.

II.456.2. — *Problèmes concernant l'évaporation et l'état stationnaire*

Nous avons mis en évidence, au cours de l'étude théorique, deux séries d'équations correspondant : l'une au régime transitoire, l'autre au régime stationnaire.

Les équations de la première série ont été établies à partir des lois de l'équilibre. Nous avons donc admis que le système pouvait être considéré comme un équilibre alors qu'il s'agit en fait d'un système qui évolue très lentement vers un état stationnaire, sauf pendant les premiers instants. Les approximations qui ont été faites nous ont permis de caractériser l'évolution du système et, surtout, l'état stationnaire.

Première série d'équations : Régime transitoire.

$$[\text{II.451.S}]\quad \begin{cases} \dfrac{dQCO_2}{dt} = 6{,}64\ C\ \dfrac{f}{1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}}\ \dfrac{K_1}{N_1} & [\text{II.451.14}] \\ \qquad (\text{avec } N_1 \ll 1) & \\ \dfrac{dQNa_2O}{dt} = 8{,}25\ C\ \dfrac{f}{1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}}\ [K_2]^{2/5}\ [N_1]^{2/5} & [\text{II.451.15}] \\ N_1 = \dfrac{\dfrac{QCO_2}{44} - \dfrac{QNa_2O}{62}}{\dfrac{X}{106} - \dfrac{QNa_2O}{62}} & [\text{II.451.18}] \end{cases}$$

$$(\mathcal{C}_e)_{0,99} = 0{,}165\ \frac{X\left[1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}\right][(N_1)_e]^2}{CK_1 f} \qquad [\text{II.453.3}]$$

$(\mathcal{C}_e)_{0,99}$ correspond à une perte en poids

$$Q_{tot} \simeq 3X(N_1)_e \qquad [\text{II.4544.2}]$$

Au voisinage de $t = 0$ jusqu'à $t \simeq 4$ °/₀₀ $(\mathcal{C}_e)_{0,99}$ pour une erreur de 10 % sur N_1 (équation [II.4542.7]) :

$$QCO_2 = 2{,}35\sqrt{CK_1\ \frac{f}{1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}}\ Xt} \qquad [\text{II.4542.4}]$$

$$QNa_2O = \frac{13{,}73\ [Cf]^{6/5}\left[K_1\ [K_2]^2\right]^{1/5}}{\left[1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}\right]\left[1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}\right]^{1/5}[X]^{1/5}}\ t^{6/5} \qquad [\text{II.4542.5}]$$

Nous rappelons la signification des symboles utilisés dans ces équations :

QCO_2 : perte en poids d'anhydride carbonique CO_2 depuis l'instant $t = 0$.

QNa_2O : perte en poids d'oxyde de sodium Na_2O depuis l'instant $t = 0$.

Q_{tot} : perte en poids totale depuis l'instant $t = 0$.

X : masse de carbonate pur introduite au départ dans la cellule.

C : constante correspondant à une température donnée : $C = 26\,580\ \dfrac{A}{\sqrt{T}}$ A aire de la section du corps de cellule.

f : caractéristique cellulaire $f = W_o \dfrac{B}{A}$, W_o et B étant respectivement le facteur de Clausing et l'aire de l'orifice.

$(\alpha)CO_2$: coefficient d'évaporation de l'anhydride carbonique.

$(\alpha)Na$: coefficient d'évaporation commun au sodium et à l'oxygène.

N_1 : titre molaire instantané en oxyde de sodium dans la phase liquide.

$(N_1)_e$: titre molaire à l'état stationnaire en oxyde de sodium dans la phase liquide

K_1 et K_2 : constantes d'équilibre de dissociation du carbonate et de l'oxyde de sodium

$(\tau_e)_{0,99}$: temps nécessaire pour que le titre molaire N_1 atteigne 99 % du titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$

$(\tau_e)_{0,90}$: temps nécessaire pour que $N_1 = 0{,}90\ (N_1)_e$

Dans les équations ci-avant mentionnées, les poids sont exprimés en mg, les sections en mm², les temps en mn et les températures en °K.

Par ailleurs, P_e désignant en général une pression d'équilibre et P_m une pression au voisinage de l'orifice de la cellule, on dispose de la deuxième série d'équations mentionnée ci-dessous.

Deuxième série d'équations : Régime stationnaire.

$$(P_e)CO_2 = (P_m)CO_2 \left[1 - \frac{f}{\alpha CO_2}\right] \qquad [II.451.1]$$

$$(P_e)Na = (P_m)Na \left[1 + \frac{f}{\alpha Na}\right] \qquad [II.451.2]$$

$$(P_e)O_2 = (P_m)O_2 \left[1 + \frac{f}{(\alpha)Na}\right] = 0{,}295\ (P_e)Na \qquad [II.451.8]$$

$$\frac{(P_e)Na^{+5/2}}{(N_1)_e} = 1{,}84\ K_2 \qquad [II.451.9]$$

$$(P_e)CO_2\ (N_1)_e = K_1 \quad (\text{avec } (N_1)_e \ll 1) \qquad [II.451.4]$$

$$(P_m)CO_2 = 1{,}17 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot} \qquad [II.455.11]$$

$$(P_m)Na = 1{,}69 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot} \qquad [II.455.12]$$

$$(P_m)O_2 = 0{,}50 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot} \qquad [II.451.7]$$

Dans le système d'unités choisi, les pressions sont exprimées en atm.

Cette série d'équations constitue pour une cellule donnée, à température fixée, un système de 8 équations à 12 inconnues : $(P_e)CO_2$, $(P_e)_{Na}$, $(P_e)O_2$, $(P_m)CO_2$, $(P_m)_{Na}$, $P_m)O_2$, $(\alpha)CO_2$, $(\alpha)_{Na}$, $(N_1)_e$, K_1, K_2 et q_{tot}.

Il est donc nécessaire de déterminer 4 grandeurs parmi ces 12 inconnues. Deux s'imposent d'elles-mêmes : q_{tot} et $(N_1)_e$. Mais l'indétermination subsiste encore sur 2 paramètres. Pour lever cette indétermination, nous allons utiliser la remarque suivante : supposons que les pressions P_m et P_e soient extrapolées à l'état d'équilibre correspondant à $f = 0$. Rappelons que cet état d'équilibre se différencie des autres états d'équilibre (il y en a une infinité puisque $v = 2$) en considérant qu'il peut être obtenu par un processus d'effusion continue à orifice variable, ce dernier étant assimilé à un diaphragme qui serait progressivement obturé jusqu'à l'étanchéité complète de la cellule ($R_o = 0$). Dans ce cas donc :

$$P_m = P_e = P_o \qquad \text{et} \qquad (N_1)_e = (N_1)_o$$

Les équations [II.451.4] et [II.451.9] permettent de calculer K_1 et K_2. Pour extrapoler P_m, P_e et $(N_1)_e$ (fonctions de f), à $f = 0$, il est nécessaire de disposer d'un jeu de cellules de différents orifices.

K_1 et K_2 étant ainsi déterminés, il est aisé de résoudre complètement le système.

Ayant obtenu K_1, K_2, $(\alpha)CO_2$ et $(\alpha)Na$ à partir du système précédent, nous serons en mesure d'étudier le régime transitoire au moyen de la première série d'équations.

II.456.3. — *Conclusion*

Les grandeurs nécessaires au calcul de tous les éléments de l'équilibre divariant tel que celui qui a été décrit dans la Section II.34 peuvent donc être connues à la suite d'une série d'essais d'évaporation par la méthode d'effusion.

Nous insistons sur le fait que cette méthode permet de mesurer de basses pressions ce qui conduit à des titres molaire mesurables. Cependant, comme le système étudié n'est pas en équilibre, on ne peut affirmer en toute certitude que les équations mises en évidence au cours de l'étude théorique, représentent l'exacte description de la réalité. Nous nous limiterons à l'étude de cette première approximation.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'APPAREILLAGE

III.1. — RAPPEL DES MESURES A EFFECTUER

Comme l'indiquent les conclusions de la Section II.456.2 nous devons, à température donnée, mesurer le débit effusant q_{tot} mg/mm et le titre molaire en oxyde de sodium $(N_1)_e$ lorsque l'état stationnaire est atteint. En outre, les hypothèses de base concernant le phénomène d'évaporation doivent être vérifiées (analyse des produits issus de la décomposition).

III.1.1. — Mesure du débit effusant q_{tot}

Deux méthodes peuvent être utilisées : soit en mesurant à deux instants déterminés le poids de l'échantillon, q_{tot} s'obtenant aisément par différence, ou bien par enregistrement en continu de la perte totale en poids en fonction du temps $Q_{tot} = f(t)$, cette seconde méthode étant à la fois plus rapide et plus précise que la première.

III.1.2. — Mesure du titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$

Connaissant la masse $(x_1 + x_2)$ correspondant à la phase liquide (x_1 masse de carbonate, x_2 masse d'oxyde), il suffit d'appliquer une pression convenable d'anhydride carbonique CO_2 pour déplacer l'équilibre dans le sens :

$$Na_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$$

Soit Δx l'accroissement de poids pris par l'échantillon liquide en fin de recombinaison ; Δx correspond à de l'anhydride carbonique seul ; par conséquent, la masse molaire de l'oxyde Na_2O étant en égale à 62 :

$$\frac{\Delta x}{44} = \frac{x_2}{62} = \frac{x_2 + \Delta x}{106}$$

D'après l'équation [II.451.18] :

$$(N_1)_e = \frac{\dfrac{x_2}{62}}{\dfrac{x_1}{106} + \dfrac{x_2}{62}} = \frac{\dfrac{\Delta x}{44}}{\dfrac{x_1 + x_2 + \Delta x}{106}}$$

soit :

$$(N_1)_e = 2{,}41\ \frac{\Delta x}{x_1 + x_2 + \Delta x}$$

La quantité $x_1 + x_2 + \Delta x$ représente le poids total de la phase liquide (carbonate) en fin d'expérience.

III.1.3. — Vérification des hypothèses de base

L'appareillage utilisé doit permettre une récupération des produits de dissociation, si possible séparément. Ceci ne soulève guère de très grosse difficulté en ce qui concerne les éléments gazeux à température ordinaire (anhydride carbonique CO_2, oxygène O_2). Il en va tout autrement pour le sodium. Nous avons tracé planche 11 la courbe d'ébullition du sodium à partir des données fournies par la littérature (61) (Tension de vapeur $P_T Na$ du sodium gazeux en fonction de la température absolue T). Nous constatons que pour condenser toute la vapeur, il suffit de refroidir à une température voisine de 100 °C. En outre, étant donnée la puissance de l'installation de vide mise en jeu, les conditions de pression sont telles que pour une zone où la température est supérieure à 400 °C il n'y a aucun risque de condensation. Il est donc nécessaire de maintenir à l'endroit désiré pour retenir le sodium une température inférieure à 100 °C au moyen d'un réfrigérant à eau par exemple ; au contraire, les parties voisines devront être portées à une température supérieure ou égale à 400 °C environ.

III.2. — GÉNÉRALITÉS SUR LES DEUX INSTALLATIONS

D'après ce qui vient d'être dit, nous allons scinder l'appareillage en deux parties :

— l'une destinée à la vérification des hypothèses de base et à l'étude de l'évolution du système vers l'état stationnaire (Installation I),

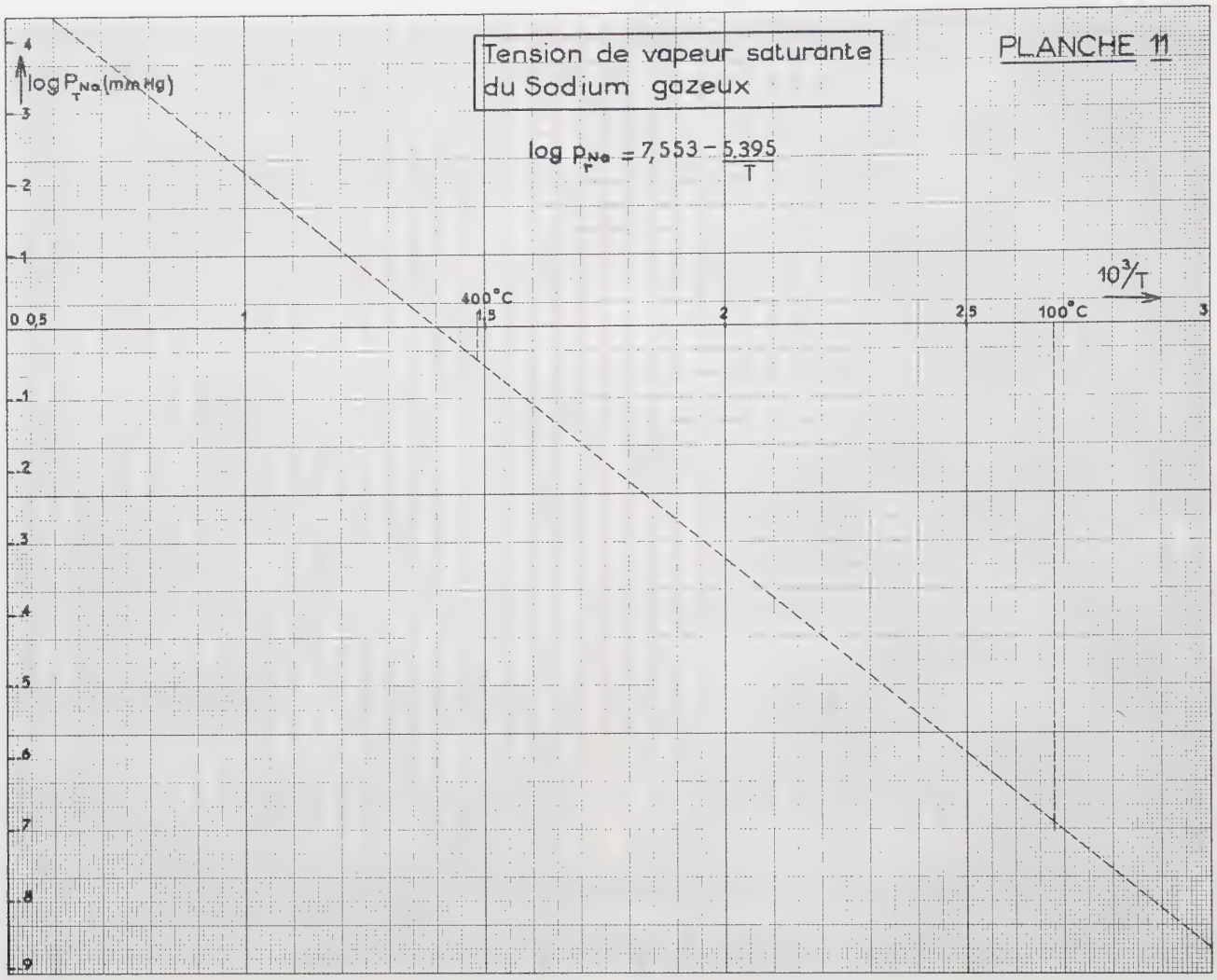
— l'autre consacrée à la mesure systématique des grandeurs caractérisant les différents états stationnaires, à température et orifice d'effusion variables (Installation II).

Nous retrouvons dans chacune de ces installations la même succession de fonctions physiques :

— Enceinte isotherme étanche susceptible d'être portée à haute température.

— Appareillage permettant la réalisation d'un vide poussé en continu.

Les différences tiennent essentiellement dans les buts impartis aux deux montages : Perfectionnement du système de récupération des produits de décomposition dans le premier, choix d'une solution permettant la pesée en continu de l'échantillon dans le second.



Mais l'élément commun qui prend place dans les deux types d'installation est la cellule d'effusion ; cette dernière fait l'objet du développement qui suit.

III.3. — ÉTUDE DES CELLULES D'EFFUSION

Nous avons donné dans la Section II.456.2 les raisons justificatives de l'emploi de plusieurs cellules d'effusion (en vue de l'extrapolation pour $f = 0$). Le nombre retenu est de 5 de manière à pouvoir apprécier avec une précision convenable les grandeurs à l'équilibre extrapolé ($f = 0$) et les coefficients d'évaporation. Bien entendu, ce nombre n'est pas limitatif et il est bien évident que la qualité des résultats ne peut que se trouver améliorée par l'emploi d'un plus grand nombre de cellules.

Avant de traiter le problème du calcul des caractéristiques cellulaires f il importe de donner les raisons déterminantes du choix du matériau et de la construction des cellules.

III.3.1. — Choix du matériau

Sachant d'une part qu'en analyse minérale les fusions alcalines se font dans des creusets de platine et que, d'autre part, Lebeau (13), Johnston (14), Howarth et Turner (15) et enfin Motzfeldt (17) ont utilisé ce même métal au cours de leurs essais, il nous a paru logique de nous fixer sur ce même choix. D'ailleurs les données qualitatives bibliographiques concernant le comportement de métaux tels que zirconium, vanadium, etc. (12), avalisent ce choix. En outre, le platine possède un point de fusion élevé (1 769 °C) (61), est facilement usinable, et parfaitement stable sous vide tout au moins dans le domaine de températures où nous opérons. Toutefois son inaltérabilité aux carbonates alcalins, bien que relativement élevée par rapport à d'autres matériaux, a été quelque peu critiquée par Motzfeldt (17). Pour notre part, nous avons constaté à la suite de l'analyse par spectrographie « ultraviolet » d'une masse de carbonate Na_2CO_3 ayant été maintenue une trentaine d'heures dans une cellule à une température voisine de 1 020 °C, qu'une très faible quan-

tité de platine avait été solubilisée par le carbonate (celui-ci présentait à froid une légère teinte rosâtre). Il ne semble pas cependant que ces traces puissent influencer notablement le processus de décomposition du carbonate de sodium.

III.3.2. — **Construction** (Planche 12)

La cellule d'effusion se présente sous la forme d'un cylindre à section circulaire fermé dans sa partie inférieure et obturé dans sa partie supérieure par un couvercle percé d'un orifice calibré. Dans le fond de la cellule est ménagé un « doigt de gant » destiné à recevoir la soudure chaude d'un thermocouple pour permettre une mesure précise de la température.

La fixation du couvercle sur le corps de cellule a tout d'abord été réalisée par serrage entre deux bagues d'acier inoxydable fixées par 6 boulons de diamètre 1 mm, un joint de mica d'épaisseur 0,05 mm assurant l'étanchéité (fig. 1, planche 12). L'emploi de boulons à deux compositions (vis « Inox. 18-8 », écrous cupronickel « Arcap ») pour supprimer le grippage, facilitait l'ouverture de la cellule au moment du remplissage. Des essais préliminaires réalisés avec un ensemble de ce type ont fait apparaître un dépôt métallique assez abondant dans les parties froides adjacentes à la zone des températures élevées (sortie du four). L'analyse de ce dépôt par spectrographie « ultraviolet » a donné les résultats suivants :

Sodium Na et zinc Zn en quantité abondante.

Argent Ag et cuivre Cu en faible quantité.

Nickel Ni à l'état de traces.

En ce qui concerne le sodium, cette constatation est conforme aux conclusions de l'étude théorique ; il en va différemment pour les autres composants du dépôt qui proviennent des bagues et boulons utilisés dans le système de fixation. De plus, le mica du joint interposé entre le corps et le couvercle a été attaqué, vraisemblablement par les produits issus de la décomposition du carbonate de sodium.

Il a donc fallu modifier le système de fixation de manière à ne mettre en jeu que des pièces de platine. Dans une autre série d'essais préliminaires, les couvercles venaient s'ajuster librement sur les corps de cellules. Toutefois, l'étanchéité s'avérant incomplète, il fut nécessaire de souder les deux parties pour aboutir finalement au type définitif représenté figure 2, planche 12. Nous disposons de 5 cellules de ce modèle, identiques en tous points sauf en ce qui concerne le diamètre $2\,R_o$ de l'orifice.

Une difficulté surgit au remplissage dans le cas des petits orifices. Pour pallier cet inconvénient, nous utilisons une seringue hypodermique contenant une solution saturée de carbonate de sodium Na_2CO_3 que l'on injecte par l'ouverture. Il reste ensuite à porter la cellule à l'étuve et à recommencer l'opération jusqu'à ce que la quantité voulue de carbonate soit introduite dans l'enceinte cellulaire.

D'une manière analogue, les cellules sont vidées et nettoyées au moyen d'un jet très fin et très puissant d'eau bouillante.

III.3.3. — **Calcul de la caractéristique** f

Comme le montrent les équations établies au cours de l'étude théorique du phénomène d'évaporation du carbonate Na_2CO_3, le facteur f caractérise l'influence de la géométrie de la cellule sur le déroulement du processus dynamique et sur l'état stationnaire auquel on aboutit. Il est important de connaître ce facteur avec précision. D'après sa définition donnée dans la Section II.44.2, il représente le rapport de la surface « corrigée » de l'orifice d'effusion à la surface d'émission moléculaire :

$$f = W_o \frac{B}{A}$$

Toutes les cellules ont le même diamètre intérieur $2\,R_c = 16$ mm (compatible avec les dimensions des fours électriques utilisés), et possèdent des couvercles d'épaisseurs identiques $e = 0{,}22$ mm. Il suffit de mesurer exactement à l'aide de jauges calibrées le diamètre de l'orifice pour connaître le rayon R_o donc l'aire B. Le facteur de Clausing W_o pour l'orifice s'obtient par lecture sur la courbe $W_o = f\left(\frac{e}{R_o}\right)$ tracée planche 13 à partir des valeurs du tableau I. Toutes les grandeurs concernant le calcul de f sont consignées dans le tableau de la planche 12.

III.3.4. — **Recherche de l'influence du corps de cellule. Choix de la quantité X de carbonate Na_2CO_3 à introduire au départ**

III.34.1. — *Étude du ménisque de séparation*

Dans la Section II.43 nous avons montré que l'émission moléculaire globale pouvait être considérée comme ayant lieu à partir de la section droite du corps de cellule située à la cote supérieure d'affleurement du ménisque. Il est toutefois nécessaire de connaître le volume de carbonate déplacé sous l'effet des forces de surface de manière à définir pour une masse donnée X de carbonate Na_2CO_3 la cote de la section droite émissive équivalente. Pour cela, nous allons déterminer la méridienne du ménisque. Toutes les cellules ayant même diamètre intérieur $2\,R_c = 16$ mm, il suffit de faire l'étude sur l'une d'entre elles (avant soudure du couvercle).

Un four électrique cylindrique reçoit dans sa partie chauffante un support sur lequel repose la cellule (fig. 1,

PLANCHE 12

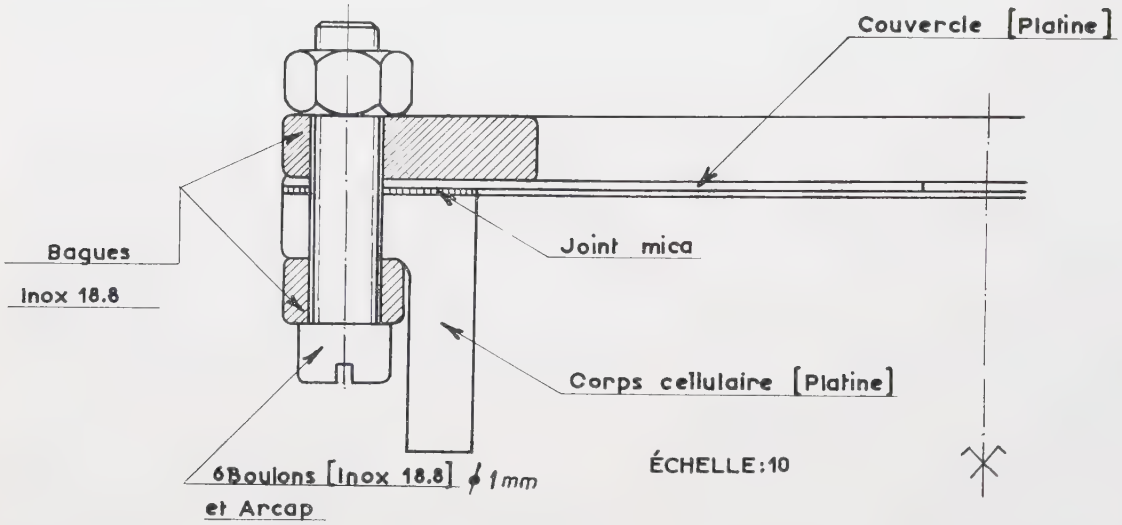
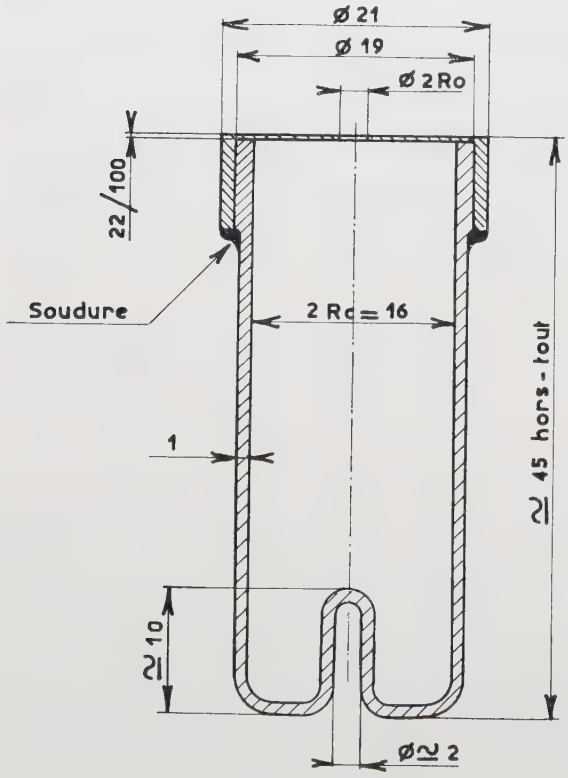


Fig 1 : Premier montage de la cellule d'effusion



ÉCHELLE : 2

Type de Cellule	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
$2Rc_{mm}$	16	16	16	16	16
$A\ mm^2$	201	201	201	201	201
$2Ro_{mm}$	1,10	1,83	3,08	4,05	5,10
e.mm	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
$\frac{e}{Ro}$	0,400	0,240	0,143	0,109	0,086
Wo	0,834	0,893	0,934	0,949	0,959
$B\ mm^2$	0,95	2,63	7,46	12,88	20,43
$f = W_o \frac{B}{A}$	0,0039	0,0117	0,0346	0,0608	0,0974

Fig 2 : Série des cellules Φ [Tout est en platine]

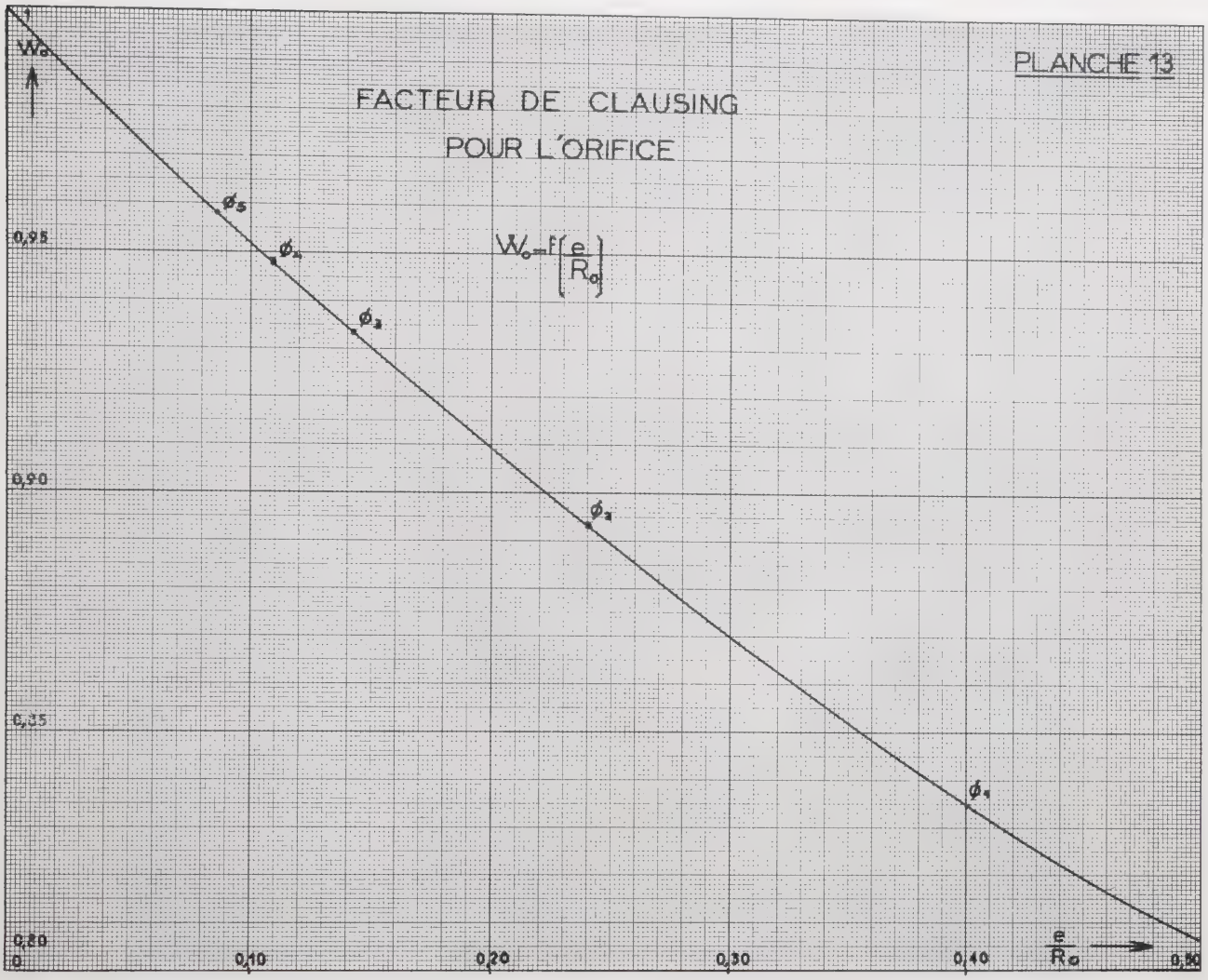


planche 14). Ce support est relié à une noix mobile de crémaillère pour dégager rapidement la cellule du four électrique. Une noix double supérieure permet à une pointe d'argent isolée de se déplacer horizontalement et verticalement, ces déplacements étant repérés grâce à des verniers au 1/10 sur des échelles fixes graduées. Les pointés se font électriquement au moyen d'un ohmètre en descendant la pointe jusqu'au contact avec le carbonate Na_2CO_3 liquide (pour éviter l'apparition des phénomènes de capillarité susceptibles de fausser les résultats). On part de la cote horizontale O en plaçant exactement la pointe au centre d'un couvercle cylindrique coaxial à la cellule (fig. 2, planche 14). Le réglage horizontal dans une direction perpendiculaire au plan de la figure pour amener la pointe dans un plan méridien est fait une fois pour toutes au moyen d'un système vis-écrou non représenté sur le schéma. Un thermocouple chromel-Alumel donne les indications concernant la température.

Plusieurs séries de détermination effectuées à des températures voisines de 900 °C (avant le point de fusion de l'argent : 960 °C (61)) définissent le profil de la méridienne (fig. 1, planche 15). Toutefois, les mesures étant très délicates au voisinage de la paroi, nous avons refroidi brusquement le carbonate, estimant qu'il conserve ainsi à l'état solide une surface supérieure identique à celle qu'il avait à l'état liquide ; cette opération s'effectue en dégageant rapidement la cellule, à l'aide de la noix de crémaillère inférieure ; il reste ensuite à repérer le niveau d'affleurement maximum.

Janz et Lorenz (62) donnent comme valeur de la tension superficielle $\mathcal{A}$ pour le carbonate Na_2CO_3.

$\mathcal{A}$ dyne/cm $= 255{,}8 - 51{,}4 \cdot 10^{-3}\ \Theta$.

Θ désignant la température en °C.

Ainsi, dans la zone de températures envisagée (860-1 030 °C), la tension superficielle varie de moins de 5 %

PLANCHE 14

ÉTUDE PRATIQUE DE LA SURFACE DE SÉPARATION

MÉTHODE DE POINTÉS PAR CONTACTS ÉLECTRIQUES

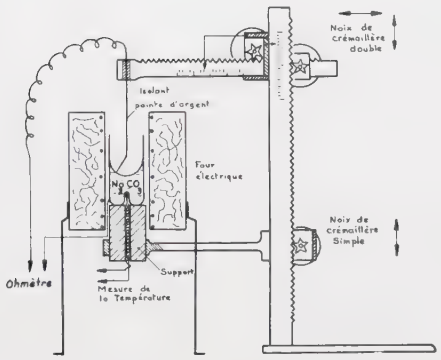


Fig 1 SCHÉMA DE MONTAGE

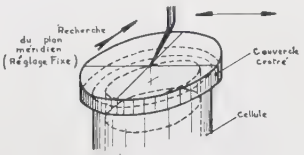


Fig 2 CENTRAGE (POINT "O")

ce qui montre qu'il suffit de conduire l'étude à 900 °C pour trouver un profil de méridienne convenant à toute l'étendue du domaine imparti. Nous justifions aussi le fait d'avoir effectué les mesures au voisinage de la paroi après avoir solidifié le carbonate.

Remarques 1. — L'étude précédente a été effectuée à pression atmosphérique bien que, en réalité, les essais aient lieu sous vide ; de plus, l'influence de la présence d'oxyde Na_2O sur la tension superficielle n'est pas connue. Nous nous contenterons de ces résultats car les recherches approfondies concernant ces phénomènes de surface sortiraient du cadre de notre travail et il semble peu probable que la précision s'en trouve de beaucoup améliorée.

Remarque .2 — On aurait pu penser résoudre le problème d'une manière purement théorique à partir de l'équation de Laplace (63). Cependant, cette équation ne tient pas compte de tous les facteurs physiques, en particulier au voisinage de la paroi (état de surface de la cellule, attaque par le carbonate, etc.) ; l'étude théorique simplifiée que nous avons faite ne trouve pas confirmation dans les mesures expérimentales précédemment décrites.

La méthode suivie et les équations auxquelles conduit cette étude sont indiquées dans l'Annexe.

III.34.2. — *Détermination du niveau équivalent et de la section droite émissive équivalente.*

Soit V_m le volume de carbonate Na_2CO_3 déplacé sous l'effet des forces de surface (fig. 1, planche 16). Soit V'_m le volume intérieur au ménisque, donc complémentaire de V_m. Si h_m désigne la hauteur d'élévation maximum du ménisque et $2\,R_c$ le diamètre du corps de cellule, nous avons :

$$V_m + V'_m = \pi(R_c)^2\, h_m$$

En l'absence de tension superficielle, le volume V_m de carbonate serait contenu dans un cylindre de hauteur h_e caractérisée par l'égalité des volumes hachurés de la figure 2, planche 16.

$$V_m = \pi(R_c)^2\, h_e$$

La section droite émissive équivalente est, rappelons-le, située au niveau d'affleurement maximum du ménisque (Section II.43). Nous allons calculer la cote h_s de la section droite émissive équivalente par rapport au niveau équivalent défini précédemment en l'absence de forces de surface. Évidemment (fig. 2, planche 16) :

$$h_s = h_m - h_e$$

En tenant compte des deux équations précédentes :

$$h_s = \frac{V'_m}{\pi(R_c)^2}$$

Il reste donc à calculer le volume V'_m pour connaître h_s.

A partir de la méridienne du ménisque nous obtenons V'_m au moyen de l'intégrale suivante dans laquelle $r_c = ON$ et $h(r_c) = MN$ (fig. 1, planche 15) :

$$V'_m = \int_o^{h_m} \pi(r_c)^2\, dh(r_c)$$

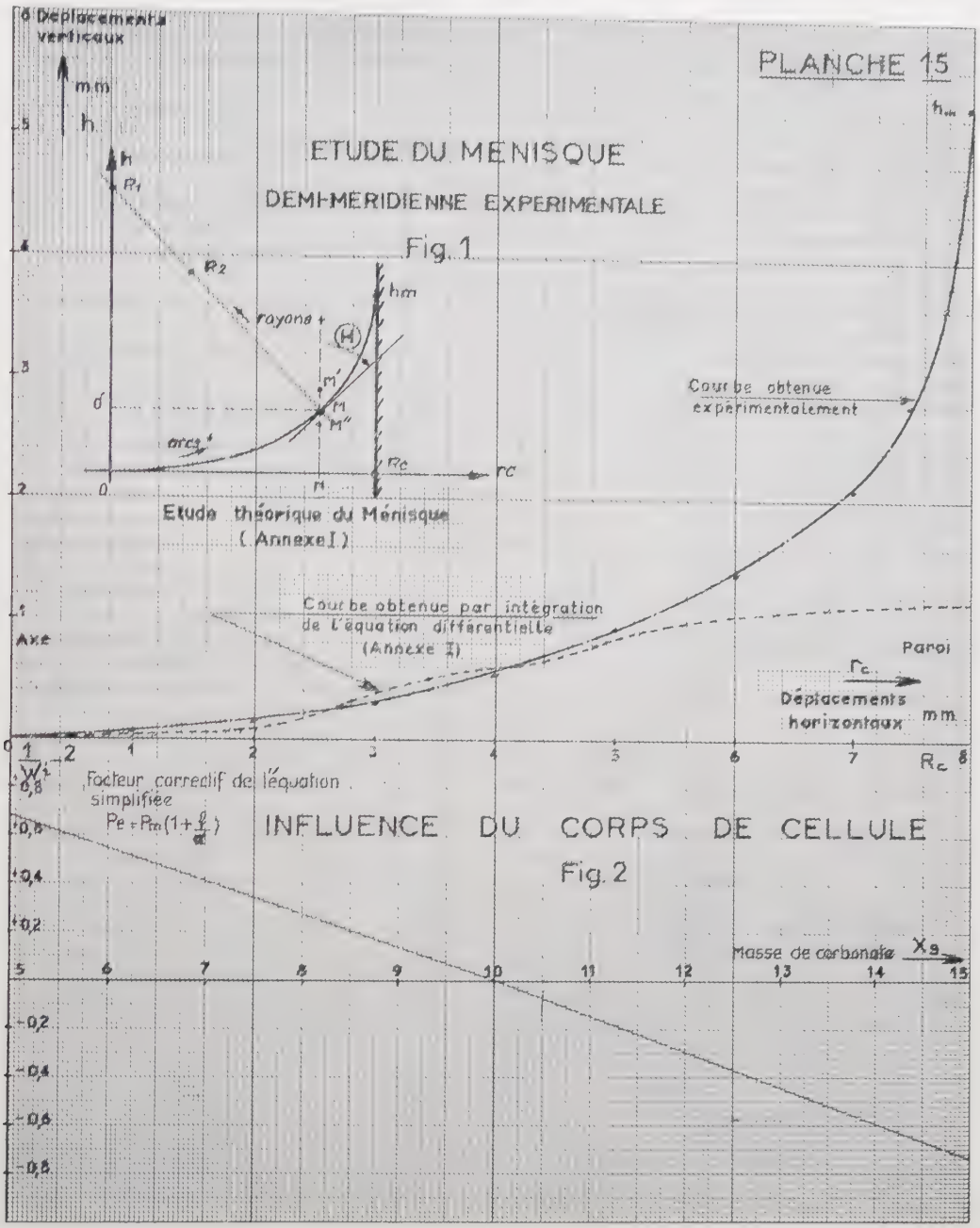
Comme nous ignorons l'équation de la méridienne du ménisque, nous conduisons le calcul d'une manière approchée en assimilant la courbe expérimentale obtenue à une ligne brisée (fig. 1, planche 15). Nous aurons donc à faire la somme de volumes tels que $(V'_m)_i$ (fig. 3, planche 16) et définis comme suit :

$$(V'_m)_i = \frac{\pi}{3}\left[h(r_c)_j - h(r_c)_i\right]\left[\left((r_c)_i + (r_c)_j\right)^2 - (r_c)_i\,(r_c)_j\right]$$

Sans donner le détail de ces calculs, nous obtenons :

$$V'_m \simeq 720 \text{ mm}^3 \qquad \text{et} \qquad h_s \simeq 4 \text{ mm}$$

La section droite émissive équivalente se trouve à 4 mm au-dessus du plan supérieur limitant le cylindre de



volume V_{tot} correspondant à la masse X de carbonate Na_2CO_3.

III.34.3. — *Étude de la longueur libre L_c en fonction de la quantité X de carbonate Na_2CO_3 introduite au départ*

Soit L_c la longueur libre au-dessus de la section émissive équivalente (fig. 2, planche 16). En l'absence de tension superficielle, L_c désignant la longueur libre, il est visible que (fig. 4, planche 16) :

$$L_e = L_c + h_s$$

Si le millimètre est choisi comme unité de longueur :

$$L_c = L_e - 4 \qquad [III.343.1]$$

d'après le résultat de la section précédente.

La longueur L_e peut être déterminée simplement à l'aide du dispositif représenté figure 4, planche 16. Dans une cellule ouverte contenant une quantité d'eau occupant

DÉTERMINATION DE LA SECTION ÉMISSIVE ÉQUIVALENTE ET DE LA LONGUEUR LIBRE Lc

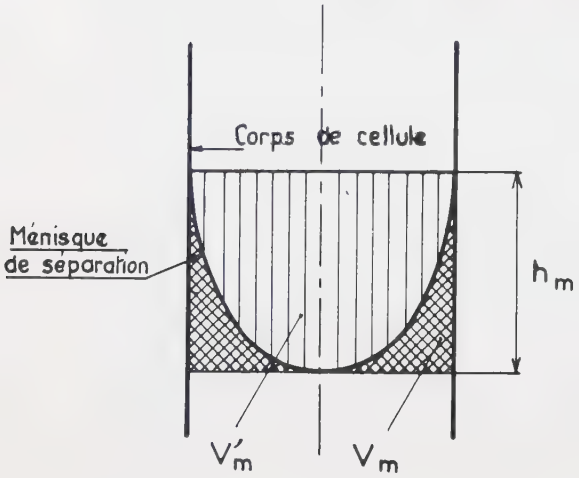


FIG. 1

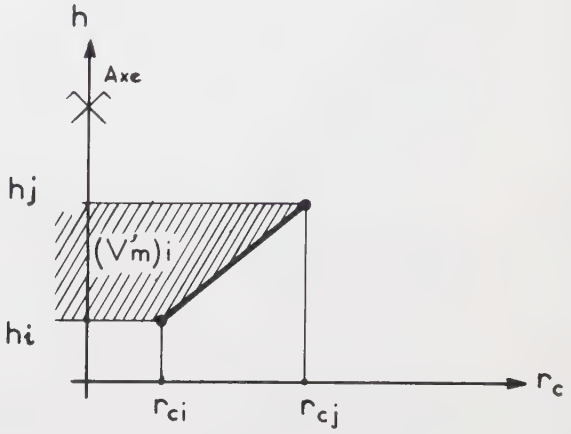


FIG. 3

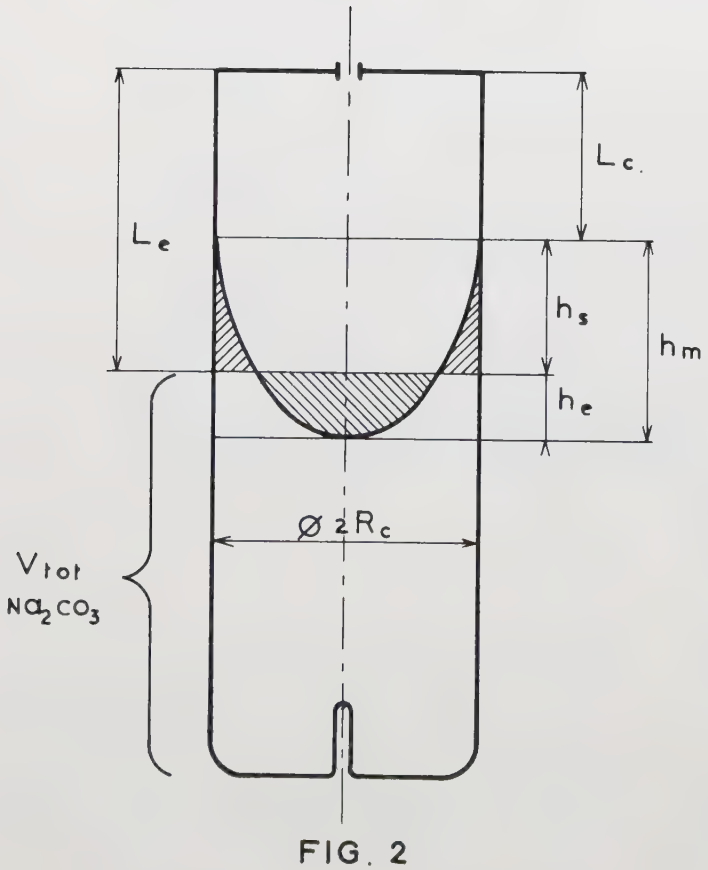


FIG. 2

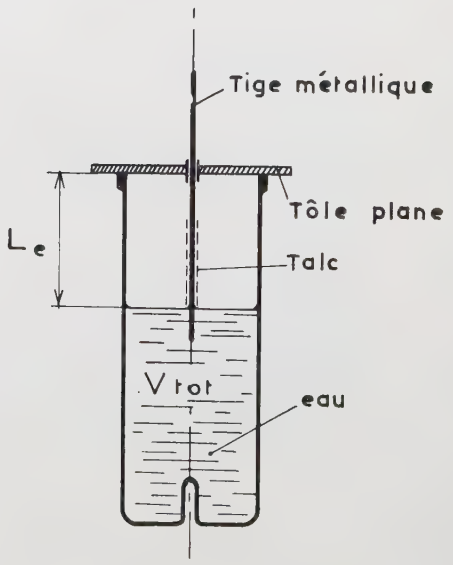


FIG. 4

DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR LIBRE EN L'ABSCENCE DE TENSION SUPERFICIELLE

un volume V_{tot}, on introduit une tige métallique guidée par un couvercle plan reposant sur le bord supérieur de la cellule. Cette tige est enduite de talc et le niveau de l'eau est repéré à l'endroit de disparition du talc. Le volume V_{tot} est obtenu avec une bonne précision en utilisant une balance mesurant les quantités d'eau mises en jeu. Au cours de ces essais nous avons négligé les phénomènes de tension superficielle de l'eau devant ceux du carbonate Na_2CO_3 liquide. On reporte sur un graphique de coordonnées L_e et V_{tot} les différents points expérimentaux ; on constate que ceux-ci sont répartis sur une droite d'équation :

$$L_e = 46{,}5 - 5\,V_{tot} \qquad [III.343.2]$$

L_e étant exprimée en mm et V_{tot} en cm³.

Janz et Lorenz (62) donnent comme expression de la masse volumique μ du carbonate de sodium fondu, T étant la température absolue :

$$\mu g/cm^3 = 2{,}561\, e^{-2{,}309 \cdot 10^{-4}\, T}$$

Pour :

$\Theta = 870$ °C $\qquad \mu = 1{,}97$ g/cm³

$\Theta = 1\,000$ °C $\qquad \mu = 1{,}91$ g/cm³

Nous prendrons $\mu = 1{,}94$ g/cm³ comme valeur moyenne. En nous reportant à l'équation [III.343.2] et en tenant compte de la relation $X = \mu V_{tot}$ qui lie la masse X de carbonate et le volume V_{tot} qu'il occupe, il vient, X étant exprimée en g :

$$L_e = 46{,}5 - 2{,}58\,X$$

D'après [III.343.1] nous obtenons finalement la relation :

$$L_c = 42{,}5 - 2{,}58\,X \qquad [III.343.3]$$

où L_c désigne la longueur libre au-dessus de la section droite émissive équivalente exprimée en mm et X la masse de carbonate Na_2CO_3 exprimée en g.

III.34.4. — *Variations du facteur de Clausing W_i du corps de cellule en fonction de la quantité X de carbonate Na_2CO_3 introduite au départ*

Dans la Section II.423 nous avons mentionné que le facteur de Clausing était caractérisé par le rapport $\frac{L}{r}$, L désignant la longueur d'une canalisation et r son rayon. Dans le cas présent $R_c = 8$ mm. D'après [III.343.3], X étant exprimée en g :

$$\frac{L_c}{R_c} = 5{,}3 - 0{,}32\,X \qquad [III.344.1]$$

A partir des tables de Clausing (tableau I), il est aisé de calculer le facteur de Clausing W_i pour le corps de cellule en fonction de la masse de carbonate X. Toutefois, il est préférable d'étudier directement les variations de l'expression $\frac{1}{W_i} - 2$ qui intervient dans l'équation [II.442.8] :

$$P_e = P_m \left[1 + f \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_i} - 2 \right) \right]$$

dans laquelle, rappelons-le, P_e est la pression d'équilibre, P_m la pression mesurée par effusion, f la caractéristique cellulaire et α le coefficient d'évaporation. A partir de l'équation [III.344.1] et du tableau I, on trace la courbe $\frac{1}{W_i} - 2 = f(X)$ représentée figure 2, planche 15.

Nous pouvons, à partir de cette courbe, déterminer dans quelle mesure l'équation [II.442.8] :

$$P_e = P_m \left[1 + f \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_i} - 2 \right) \right]$$

peut prendre la forme simplifiée [II.442.9] :

$$P_e = P_m \left(1 + \frac{f}{\alpha} \right)$$

L'expression $\frac{1}{W_i} - 2$ s'annule rigoureusement pour $X = 10$ g (fig. 2, planche 15). Cherchons dans quel intervalle il faut choisir la quantité de carbonate X à introduire au départ pour que l'erreur commise en négligeant le terme $\frac{1}{W_i} - 2$ devant $\frac{1}{\alpha}$ n'excède pas 1 %. Motzfeldt (17) a trouvé 0,02 comme valeur approximative de α, ce qui donne $\frac{1}{\alpha} \simeq 50$. Une erreur de 1 % correspond à :

$$\frac{1}{W_i} - 2 = \frac{50}{100} = 0{,}5$$

Sur la figure 2 planche 15 nous lisons :

$X = 6{,}3$ g ou $X = 13{,}3$ g pour $\left| \frac{1}{W_i} - 2 \right| = 0{,}5$

En conclusion, en choisissant X dans le domaine $7 \text{ g} < X < 13$ g on peut utiliser l'équation simplifiée $P_e = P_m \left(1 + \frac{f}{\alpha} \right)$ avec une bonne précision.

III.4. — PREMIÈRE INSTALLATION

III.4.1. — Disposition générale

En premier lieu, la mise en œuvre du processus d'effusion nécessite la création en permanence d'un vide poussé dans l'espace avoisinant la cellule. Cette dernière doit en outre être portée à haute température. Schématiquement donc nous distinguerons :

— une installation de vide,

— une enceinte étanche ou « tube-laboratoire » entou-

rant la cellule et susceptible d'être portée à température élevée,

— un four régulé pour fonctionner en palier isotherme à une température imposée à l'avance.

En second lieu, l'installation de vide doit être conçue pour la récupération des produits de dissociation.

III.4.2. — **Principaux éléments constitutifs**

III.42.1. — *Installation de vide*

La double nécessité de réaliser et de maintenir un vide poussé pendant l'essai avec possibilité de récupération des produits issus de la dissociation nous a amenés à concevoir cette installation sous la forme suivante :

— un étage « vide primaire et récupération » constitué par deux trompes à chute,

— un étage « vide intermédiaire » comportant 3 pompes à diffusion de mercure et un piège à azote liquide,

— un étage « vide secondaire » permettant d'atteindre des débits élevés aux très basses pressions, composé d'une pompe à diffusion d'huile et d'un piège à « VACSORB » SOGEV maintenu à la température de l'azote liquide.

Cette disposition finale a été adoptée à la suite de nombreuses modifications portant en particulier sur les type et nombre de pompes à diffusion. La complexité de cet ensemble résulte de l'étalement des débits aux diverses pressions ; en effet, la courbe débit-pression d'une pompe à diffusion passe par un maximum ; pour obtenir un débit important sur toute l'échelle des pressions il est donc nécessaire de disposer de plusieurs types de pompes à diffusion dont les caractéristiques débit-pression sont décalées les unes par rapport aux autres. La mise au point de cette installation ayant nécessité de nombreuses modifications, nous avons utilisé le pyrex comme matériau de construction, en raison de ses propriétés (soudabilité et résistance relative aux chocs thermiques).

III.421.1. — *Trompes à chute* (ou de Sprengel)

Du mercure s'écoule goutte à goutte dans un tube de diamètre intérieur 2 mm environ (fig. 1, planche 17) ; les petits volumes gazeux emprisonnés entre les gouttes successives sont véhiculés vers le bas de l'appareil, la pression augmentant au cours de la descente pour devenir égale à celle de l'atmosphère ambiante. Le réglage du débit d'écoulement est obtenu à l'aide d'une pince de Mohr serrée sur une portion de caoutchouc à vide. Le mercure arrivant dans la cuve à niveau constant se déverse dans un réceptacle d'où il est repris par le système de remontée ; celui-ci se compose de deux clapets (admission-refoulement) et d'une seringue hypodermique de 10 cm^3 dont le piston est actionné dans un mouvement de va-et-vient par un moteur électrique tournant à la vitesse de 30 tr/mn environ. Le mercure est ainsi renvoyé dans le réservoir d'alimentation des trompes. Le niveau de ce réservoir est limité supérieurement par un contacteur basculant branché en série sur le circuit d'alimentation du moteur électrique. Notons enfin que pour amorcer les trompes il est nécessaire de créer un vide préalable ; en effet, la distance entre le point d'écoulement des trompes et le niveau du réservoir doit être inférieure à la hauteur barométrique. Une pompe à palettes permet d'obtenir le vide préalable par l'intermédiaire du robinet R_1 (fig. 1, planche 17).

III.421.2. — *Pompes à diffusion de mercure*

Les pompes utilisées, intégralement construites en pyrex, sont du type Estermann-Byck (42). Le mercure porté à ébullition s'échappe par le diffuseur en entraînant le gaz de l'enceinte à vider (fig. 2, planche 17) ; il est ensuite condensé par le réfrigérant à circulation d'eau avant de retourner au bouilleur. Le chauffage est obtenu au moyen d'une résistance chauffante calorifugée extérieurement. A la suite d'une série d'essais préliminaires effectués à l'aide de pompes de ce type, il s'est avéré nécessaire d'en disposer trois en parallèle pour obtenir un débit suffisant à basse pression (planche 19). Les gaz ainsi entraînés sont repris par les trompes à chute en vue de leur élimination complète. Toutefois, à 20 °C, la pression limite que l'on peut atteindre est de 10^{-3} mm de mercure (64) ce qui correspond à peu près à la tension de vapeur du mercure à cette température. Il est donc nécessaire de placer un piège à azote liquide à l'entrée des pompes (planche 19), ce qui offre le double avantage de supprimer les traces de mercure et d'abaisser la pression partielle d'éléments condensables (tels que vapeur d'eau et anhydride carbonique) à des valeurs inférieures à 10^{-6} mm de mercure (64), très admissibles. Un réfrigérant à circulation d'eau monté entre l'entrée des pompes et le condenseur à azote liquide limite dans une très large mesure la distillation du mercure des pompes vers le piège à azote liquide (planche 19).

III.421.3. — *Pompe à diffusion d'huile*

Cette pompe (fig. 3, planche 17), construite en pyrex, est une réplique du modèle Oleovap CH 62 (100 l/sec à 10^{-4} mm de mercure) de la SOGEV. Elle possède trois étages et utilise une huile silicone SOGEV. La réfrigération se fait par chemisage à circulation d'eau froide. Le chauffage était initialement obtenu au moyen d'un bec Mecker, l'arrivée de gaz étant commandée par une vanne électromagnétique. Cependant, une rupture étant à craindre par choc thermique, nous dûmes remplacer ce système par un chauffage à résistance électrique ; celle-ci est bobinée sur une cuve d'acier inoxydable épousant la forme du bouilleur de manière à homogénéiser la température (contrôle par thermocouple). Bien que plus facilement réglable grâce à un autotransformateur, ce mode de chauffage présente une inertie thermique assez importante, ce qui peut être fâcheux en cas de rentrée d'air

PLANCHE 17

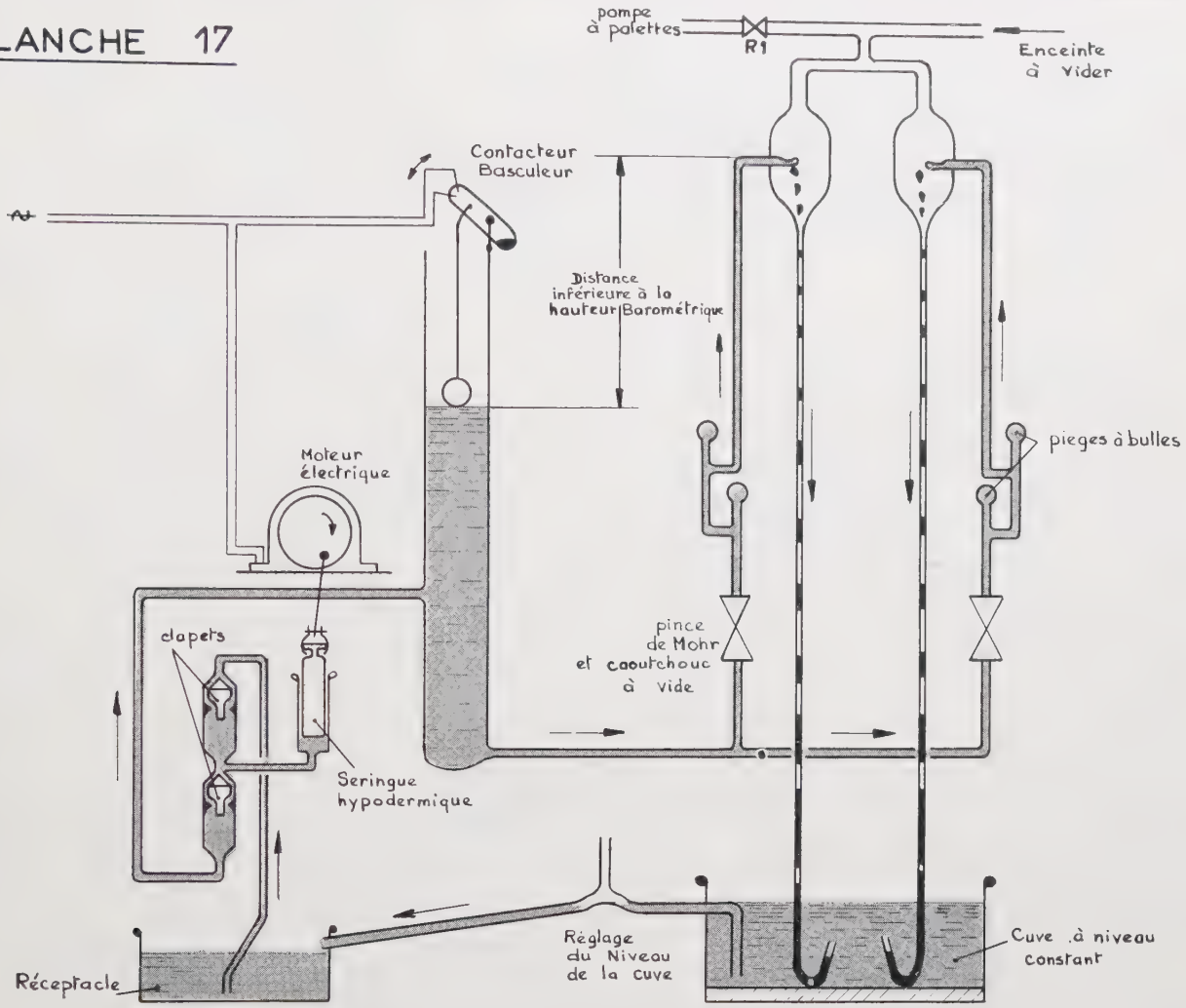


Fig 1 TROMPES A CHUTE

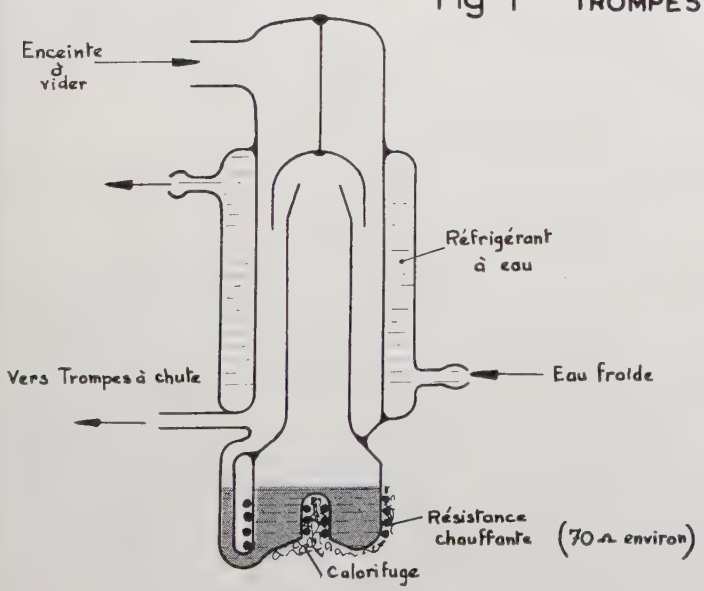


Fig 2 POMPE A DIFFUSION DE MERCURE

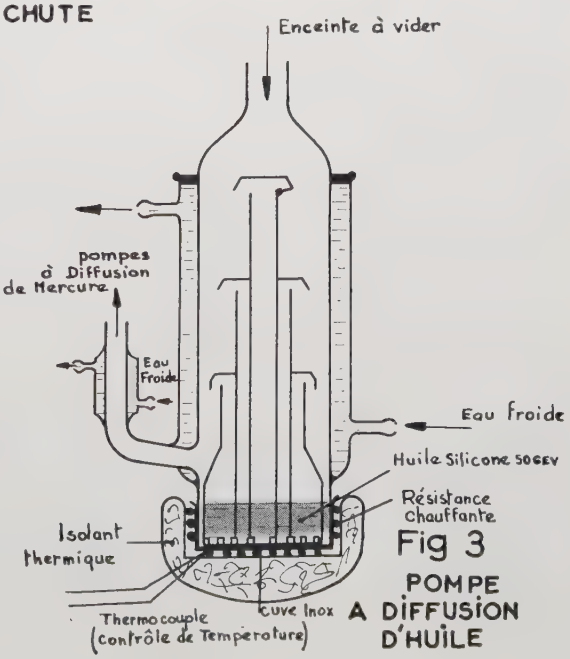


Fig 3 POMPE A DIFFUSION D'HUILE

accidentelle (combustion de l'huile). Une enveloppe de chauffe-ballon contenant du mica expansé contribue à éliminer en partie les pertes calorifiques externes. Enfin, un réfrigérant d'appoint à circulation d'eau renvoie les fractions d'huile non condensées vers le bouilleur. Le vide-limite atteint est de $8 \cdot 10^{-6}$ mm de mercure ; bien qu'inférieures à celles du modèle SOGEV les performances de cet appareil suffisent à nos besoins.

III.421.4. — *Piège à « Vacsorb »*

Dushman (42) mentionne dans son ouvrage les propriétés « sorbantes » du gel de silice, des silicoaluminates de calcium, ou plus généralement, des zéolites (« Vacsorb » SOGEV par exemple). Le terme « Sorption » désignele phénomène de fixation (absorption ou adsorption) de molécules gazeuses par un solide. Ce phénomène de sorption est particulièrement accru à la température de l'azote liquide. Pour améliorer sensiblement les performances de l'installation de vide, nous avons utilisé un piège spécialement adapté à la mise en évidence de cette propriété des zéolites. Des alvéoles (planche 18) reçoivent une certaine quantité de « Vacsorb » granulé en favorisant le contact avec l'azote liquide contenu dans le piège. Un calorifugeage composé de liège et de mica expansé, disposé dans un container, isole l'ensemble extérieurement. Une grille à grosses mailles placée dans la partie inférieure de l'appareil évite la chute des granulés dans la pompe à diffusion d'huile se trouvant au-dessous (planche 19) ; la liaison avec cette dernière est réalisée par rôdage sphérique. Le remplissage du piège s'effectue par un rôdage amovible placé dans la partie supérieure de la canalisation d'entrée (planche 19).

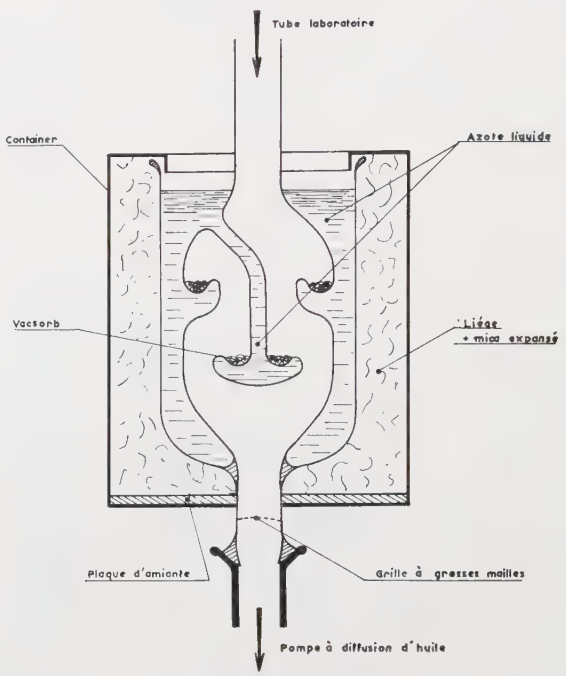
III.421.5. — *Mesure de la pression*

Une jauge de Pirani permettant d'évaluer les pressions comprises entre 1 atm et 10^{-3} mm de mercure, est placée entre le piège à azote liquide et la pompe à diffusion d'huile (planche 19). Il est ainsi aisé de choisir l'instant de la mise en chauffe des pompes à diffusion ; celles-ci fonctionnent normalement à des pressions inférieures à quelques dixièmes de millimètre de mercure de façon à limiter les risques d'oxydation ou de transformation chimique des fluides de pompage (mercure, huile). Cette précaution se justifie d'autant mieux que ces fluides sont, en cours de fonctionnement, très divisés donc facilement réactifs. Ajoutons enfin à cela que si la pression est trop élevée les pompes ne s'amorcent pas.

Dans la gamme des pressions comprises entre 10^{-2} et 10^{-6} mm de mercure, on utilise une jauge à ionisation Amplivac SOGEV. Celle-ci, placée à proximité de la cellule, peut être isolée et maintenue sous vide par le robinet R5 (planche 19), de manière à limiter les dégazages des parties métalliques (filament, grille, plaque). Les indications fournies par cet appareil ne constituent qu'une

PLANCHE 18

PIEGE A "VACSORB"



évaluation de la pression dans la zone considérée. En effet, l'étalonnage n'est valable que pour l'air ; de plus, il faut tenir compte de l'impédance — c'est-à-dire la résistance à l'écoulement gazeux — de la canalisation liant la jauge au tube-laboratoire (planche 19). Nous rappelons que l'impédance d'une canalisation de longueur L et de rayon r est une fonction croissante du rapport $\frac{L}{r^3}$ (64, 65). Dans le montage utilisé ; ce rapport $\frac{L}{r^3}$ est très grand ; par suite, comme la pression indiquée par la jauge est supérieure à la pression réelle, sa mesure ne peut être considérée que comme un contrôle du processus d'effusion.

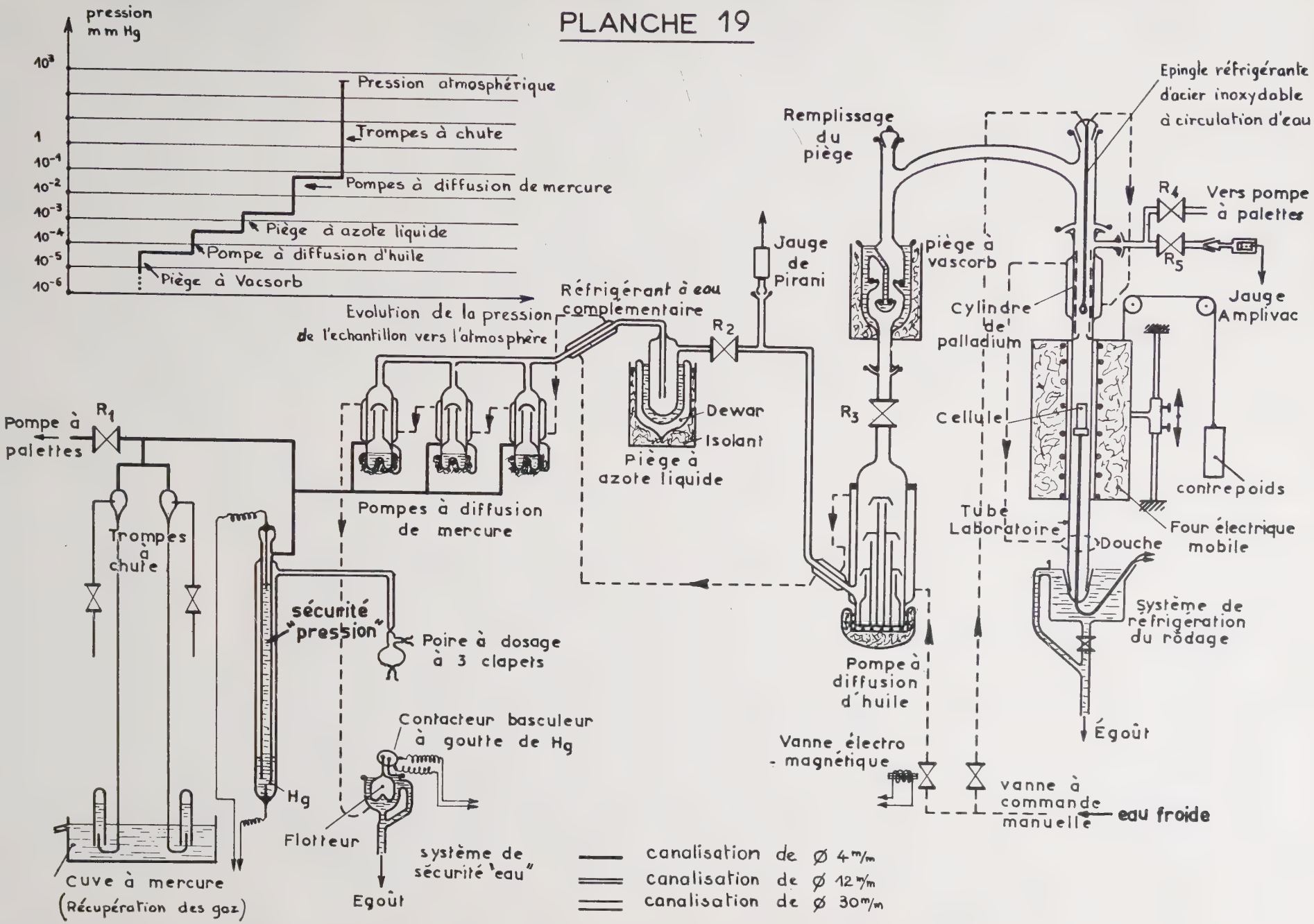
III.421.6. — *Remarques complémentaires*

Toutes ces remarques ont trait au schéma de la planche 19.

— Les diamètres des canalisations de liaison employées entre les divers appareils sont respectivement de 5, 12 et 30 mm dans les zones de vide primaire, intermédiaire et secondaire, de façon à établir un compromis entre le temps de pompage nécessaire à l'obtention d'un vide préalable de quelques dixièmes de millimètre de mercure (ce temps est fonction du volume à vider) et les débits de pompage aux basses pressions (fonction de l'impédance des canalisations (50, 64)) caractérisant les temps nécessaires pour atteindre et maintenir ces basses pressions (50, 64).

SCHEMA GENERAL DE L'INSTALLATION

PLANCHE 19



— Les robinets R_1, R_2, R_3 permettent de maintenir en permanence les pompes sous vide ce qui évite les entrées d'humidité (la vapeur d'eau est particulièrement difficile à éliminer).

— Les robinets R_1 et R_4 sont en liaison avec une pompe à palettes, celle-ci recréant le vide préalable après chaque ouverture du tube-laboratoire (planche 19).

— Le piège à « Vacsorb » et le tube-laboratoire peuvent se séparer aisément du reste de l'installation grâce aux trois rodages sphériques (planche 19).

— Nous avons représenté planche 19 les ordres de grandeur de la pression en fonction du chemin parcouru par les gaz de la cellule aux trompes à chute.

— Enfin, l'étanchéité aux rodages sphériques et coniques ainsi qu'aux robinets (à passage direct ou à fond fermé) a été obtenue au moyen de graisse Apiezon de qualité « L » ou « N ».

III.42.2. — *Tube-laboratoire*

III.422.1. — *Définition. — Problèmes posés*

La cellule d'effusion contenant le carbonate de sodium Na_2CO_3 se trouve dans une enceinte étanche portée à haute température ; cette enceinte, baptisée tube-laboratoire, doit présenter les caractéristiques suivantes :

— être réfractaire,

— être transparente (pour faciliter la mise en place de la cellule),

— posséder une entrée par laquelle sera introduite la cellule,

— être facilement adaptable à l'installation de vide,

— permettre la condensation du sodium,

— disposer de passages étanches pour les conducteurs du thermocouple de mesure de la température,

— recevoir un four électrique.

En fonction de ces impératifs, nous avons choisi le quartz transparent comme matériau de construction. Ce tube-laboratoire est un cylindre à section circulaire de diamètre légèrement inférieur à celui du tube réfractaire central du four électrique (planche 20). La cellule repose sur une plateforme solidaire d'un support coaxial au tube-laboratoire. Ce support sert en outre de guide au thermocouple. L'étanchéité est réalisée par un rodage conique dans la partie inférieure (planche 20).

Il reste à résoudre les trois problèmes suivants :

— liaison avec l'installation de vide,

— condensation du sodium,

— sortie du thermocouple.

III.422.2. — *Liaison avec l'installation de vide*

Elle est obtenue au moyen d'un rodage sphérique de grand diamètre situé dans la partie supérieure du tube-laboratoire (planche 20) ; cette liaison, sans introduire de résistance importante à l'écoulement gazeux, donne au montage une certaine souplesse et offre toute garantie d'étanchéité (graisse Apiezon). De plus, une canalisation latérale terminée par un autre rodage sphérique le met en communication avec la jauge Amplivac et la pompe à palettes qui crée le vide préalable (planche 19).

Lors de l'utilisation, au cours d'essais préliminaires, de modèles de tubes-laboratoires assez semblables à celui décrit dans cette section, nous avons observé une perte d'étanchéité par fusion des graisses utilisées sur les portées des rodages. Cet inconvénient peut être complètement supprimé si l'on dispose un réfrigérant entre le four et les rodages. Ce réfrigérant permet en outre de condenser le sodium Na gazeux issu de l'effusion.

III.422.3. — *Condensation du sodium*

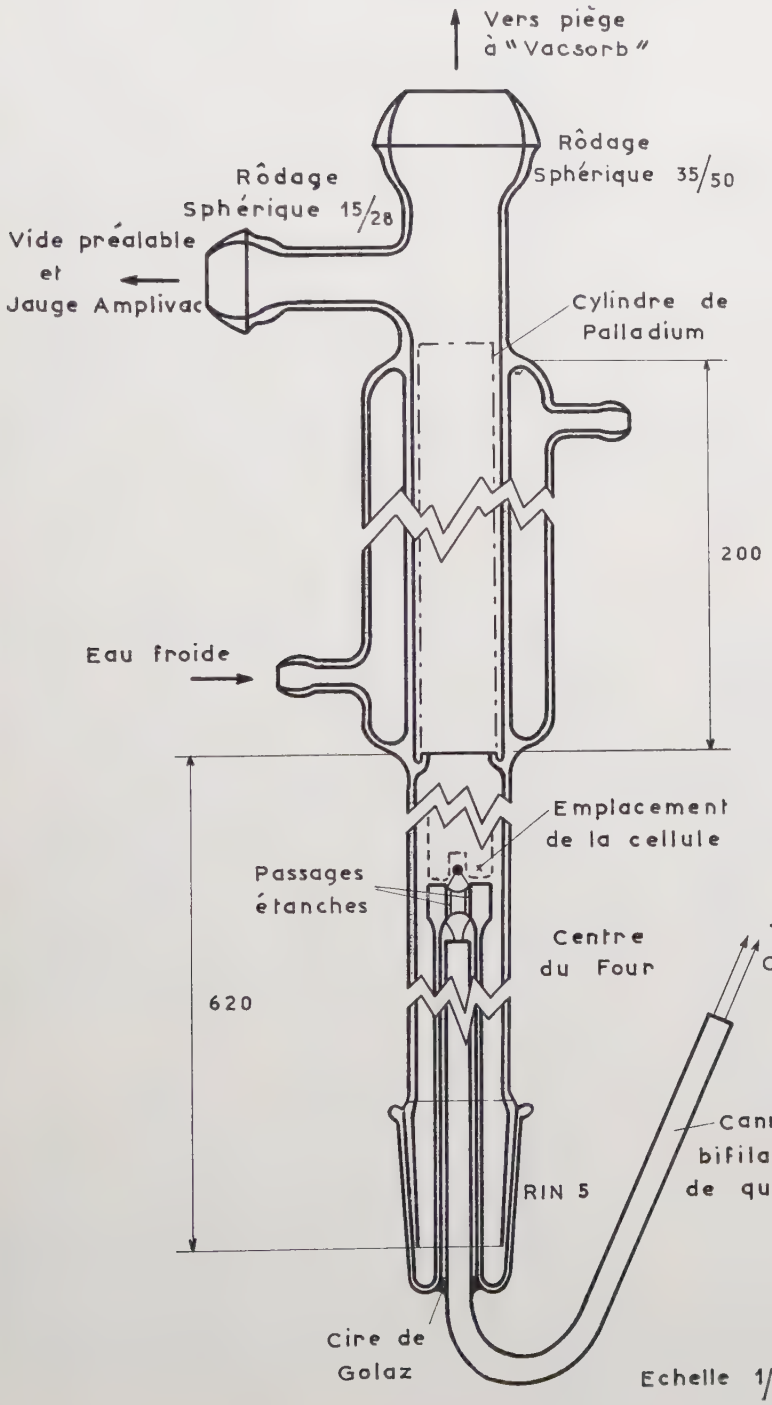
Nous avons indiqué dans la Section III.1.3 que le sodium Na à l'état de vapeur peut être intégralement condensé à une température inférieure à 100 °C (planche 11). Il suffit donc d'utiliser un réfrigérant à circulation d'eau pour éliminer le sodium Na dans sa totalité. Divers modèles de tubes-laboratoires expérimentés au cours d'essais préliminaires ont donné satisfaction à ce point de vue. Néanmoins, après avoir constaté la corrosion du quartz à l'endroit du dépôt, nous avons été contraints de modifier la conception du condenseur. Le réfrigérant subsiste mais nous lui avons adjoint à l'intérieur du tube-laboratoire un cylindre de palladium de diamètre très voisin et une épingle d'acier inoxydable à circulation d'eau dans l'axe du tube pour diminuer l'angle solide libre offert aux molécules de sodium Na gazeux lors de leur écoulement (planches 19 et 20). Ce système n'offre guère de résistance importante ce qui ne diminue pas trop le débit gazeux. Un critère d'ordre purement économique a fixé notre choix sur le palladium plutôt que sur le platine en ce qui concerne le matériau constituant la double paroi du condenseur. Celle-ci repose sur une corniche circulaire ménagée à l'intérieur du tube laboratoire (planche 20).

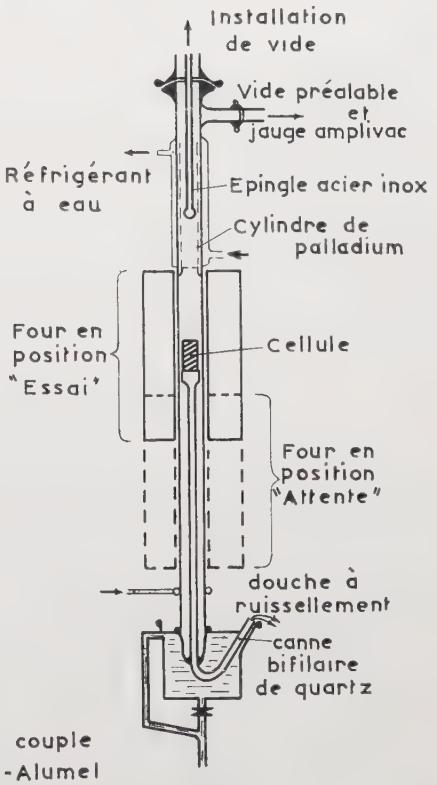
III.422.4. — *Sortie du thermocouple*

La soudure chaude du thermocouple Chromel-Alumel vient se loger dans le doigt de gant ménagé à cette intention dans le fond de la cellule d'effusion (planche 12). La prise de température se fait ainsi dans les meilleures conditions. L'isolement des deux conducteurs (Chromel et Alumel) est obtenu à l'aide d'une canne bifilaire de quartz qui vient prendre place à l'intérieur du support axial (planche 20). Primitivement, la sortie étanche du thermocouple avait lieu au voisinage du rodage conique, l'étanchéité étant obtenue par de la cire de Golaz. Ce montage s'étant avéré fragile et peu commode, nous lui avons substitué deux passages étanches quartz-métal

PLANCHE 20

TUBE LABORATOIRE





SCHEMA DE MONTAGE DU TUBE LABORATOIRE

Echelle 1/10

disposés dans la plateforme du support de cellule (planche 20). Quelques gouttes de cire de Golaz rendent la canne bifilaire solidaire du support central. Cette canne est coudée de façon à permettre la mise en place d'une cuve à eau utilisée pour refroidir le rodage conique (planches 19 et 20).

III.422.5. — *Remarques complémentaires*

La chaleur se transmettant aux rodages par rayonnement et conduction, ceux-ci s'échauffent, la graisse fond et l'étanchéité ne se fait plus. Il est donc nécessaire d'éliminer ces calories inutiles avant qu'elles ne parviennent aux rodages de liaison. Le problème se trouve résolu en ce qui concerne la partie supérieure du tube-laboratoire, grâce au réfrigérant à circulation d'eau. Pour refroidir la partie basse du tube on utilise une douche provoquant un ruissellement le long du rodage conique, cette eau étant recueillie dans une cuve à trop plein (planches 19 et 20).

Le four électrique possède une inertie thermique assez importante. Pour accroître sensiblement les vitesses d'évolution de la température entre le palier fixé pour un essai donné et l'ambiante, on fait coulisser le four de manière à définir une position « attente » et une position « essai » (planche 20). A partir de la dimension verticale d'encombrement du four, il est aisé de déterminer la longueur convenable du tube-laboratoire.

III.42.3. — *Le four et sa régulation*

Nous utilisons un four électrique Chevenard-Joumier Adamel à régulation de température. Cette régulation se fait par un dilatomètre à tige dont les variations de longueur sont amplifiées et repérées sur un secteur gradué. Un index de rupture d'alimentation électrique placé sur la périphérie du secteur permet de fixer la température de consigne. La résistance chauffante est partagée en trois enroulements branchés en série mais dont les alimentations peuvent être réglées individuellement au moyen de rhéostats ; grâce à ce dispositif on obtient une zone isotherme d'assez grande étendue à l'intérieur du four. Pourtant le système de régulation de cet appareil présente un inconvénient : il n'est pas possible de se fixer *a priori* une température précise pour le palier. Le secteur gradué n'offre qu'un repérage et il faut procéder à des approches successives pour parvenir exactement à la température voulue. La température maximum d'utilisation est de 1 050 °C.

Comme cela a déjà été mentionné dans la Section III.422.5, on s'efforce de limiter l'inertie thermique de l'ensemble « four-cellule » de manière à observer des montées et des descentes de température très rapides. Pour cela, on laisse le four dans sa position « attente » pendant la durée de chauffe (jusqu'à la température de palier choisie) ; puis on l'amène dans sa position « essai » pour toute la durée de l'expérience d'évaporation ; on le ramène enfin dans sa position « attente » (à la même température) lorsque l'essai est terminé. Le four est solidaire d'une coulisse pour effectuer ses déplacements verticaux. Un contrepoids équilibre les efforts et facilite les manœuvres (planche 19).

III.42.4. — *Four auxiliaire. — Préchauffage des cellules*

Le carbonate de sodium Na_2CO_3 utilisé pour les essais doit être parfaitement pur. Il est donc essentiel de le débarrasser complètement des traces de bicarbonate $NaHCO_3$ et d'humidité. D'après Kolthoff et Stenger (66), il suffit de le chauffer entre 270 et 300 °C c'est-à-dire très en dessous du point de fusion. La cellule d'effusion contenant la quantité souhaitée de carbonate à peu près pur et anhydre est disposée dans un tube-laboratoire (fig. 1, planche 21) d'un modèle utilisé au cours d'essais préliminaires ; un four électrique permet de maintenir la cellule à 300 °C environ pendant deux heures. Le chauffage de ce four est réglé à l'aide d'un autotransformateur branché sur son alimentation. Un thermocouple Chromel-Alumel à sortie étanche (cire de Golaz dans le rodage inférieur) assure le contrôle de la température. La dessication a lieu sous vide par l'intermédiaire de la pompe à palettes et du robinet R7 (fig. 1, planche 21). Un réfrigérant à circulation d'eau et une douche à ruissellement évitent l'échauffement des rodages.

III.42.5. — *Installation de « vide préalable »*

Nous avons représenté figure 1, planche 21 l'installation de « vide préalable » qui comporte essentiellement une pompe à palettes, un piège à azote liquide et une jauge de Pirani. Les robinets R_1 et R_4 (planche 19 et fig. 1, planche 21) constituent la liaison avec la première installation de vide pour l'étude de la dissociation effusante ; le robinet R_7 (fig. 1, planche 21) permet d'effectuer le préchauffage du carbonate (dessication) ; grâce à R_6, il est possible de faire le vide dans le dispositif de contrôle d'atmosphère (voir ultérieurement la Section III.6.1) ; R_8, enfin, commande l'entrée d'air. L'adjonction d'un piège à azote liquide offre l'avantage d'éviter une entrée d'humidité aussi bien dans le tube-laboratoire principal que dans l'installation auxiliaire de préchauffage au moment de la sortie des cellules après dessication sous vide. La jauge de Pirani, enfin, assure un contrôle permanent de la pression.

III.46. — *Installation électrique et sécurités*

Le moteur de remontée du mercure circulant dans les trompes à chute, les pompes à diffusion et les fours reçoivent une alimentation électrique. Les pompes à diffusion ne fonctionnent correctement que sous de basses pressions ; par ailleurs, leurs réfrigérants doivent être parcourus en permanence par un courant d'eau froide ; il est donc indispensable de les mettre hors circuit en cas d'incident concernant l'étanchéité de l'installation de vide ou le circuit d'eau.

PLANCHE 21

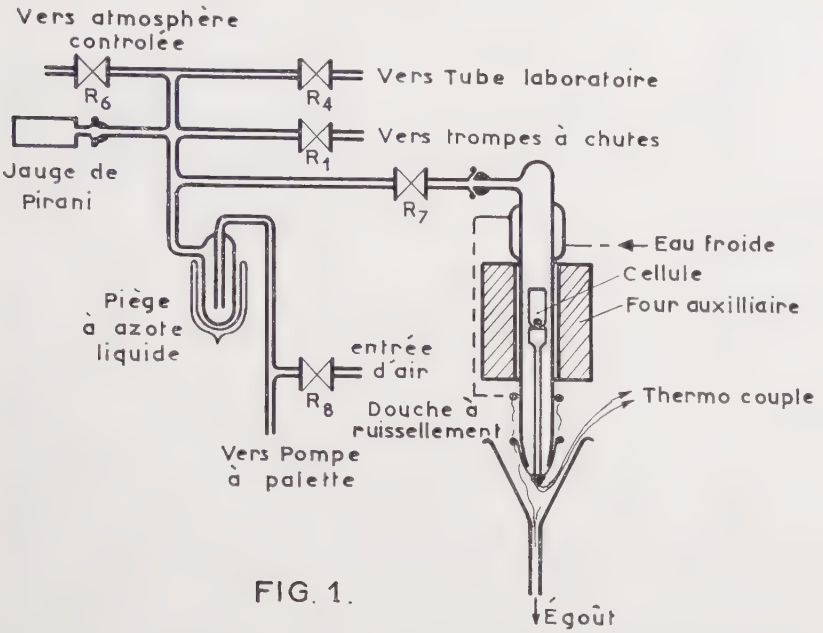


FIG. 1.

VIDE "PRÉALABLE" et FOUR AUXILIAIRE

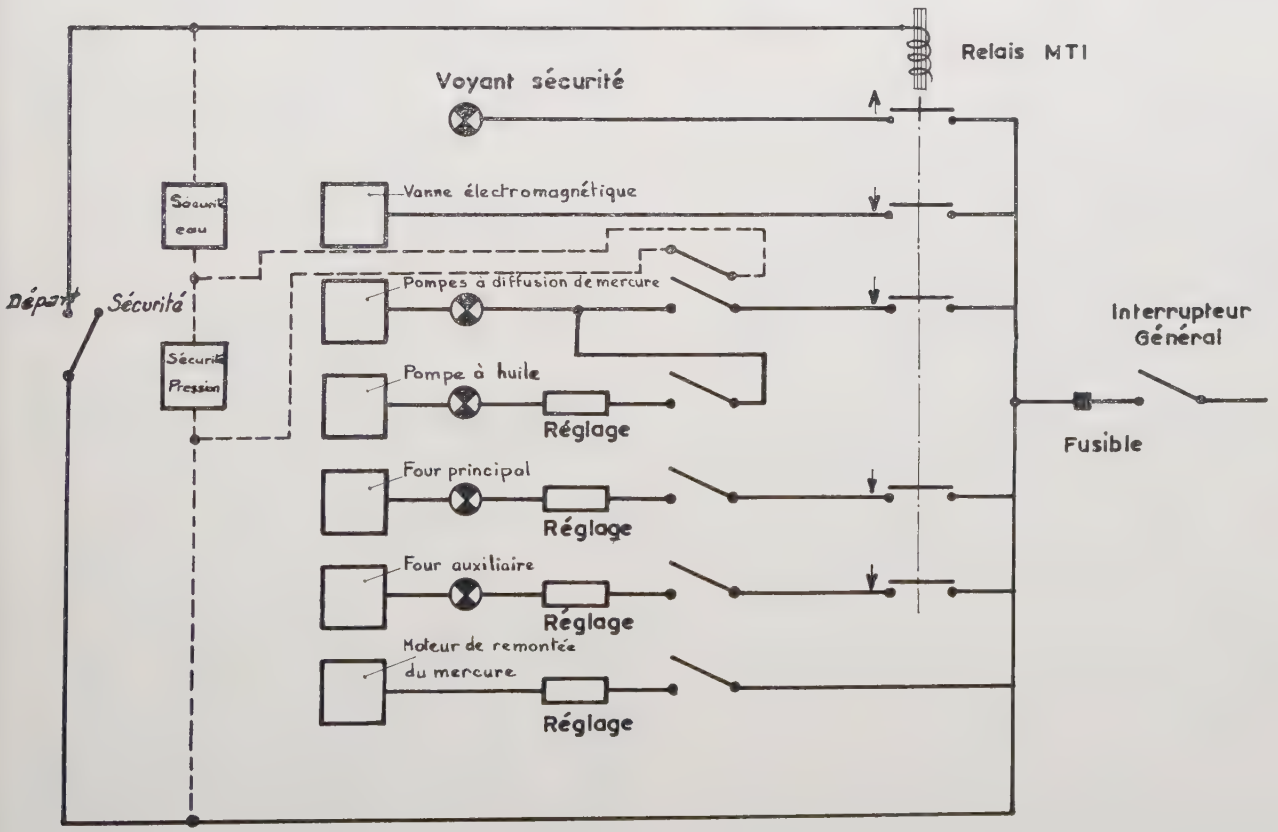


FIG. 2. SCHEMA ÉLECTRIQUE SIMPLIFIÉ

III.426.1. — *Sécurité « eau »*

L'eau froide du réseau urbain est distribuée dans les réfrigérants des pompes par l'intermédiaire d'une vanne électromagnétique commandée à distance. Cette précaution — qui, à l'expérience, s'est révélée fort utile — présente en effet l'avantage d'éviter une inondation consécutive à une rupture de canalisation d'eau en un point situé après la vanne (fermeture automatique en cas d'incident). En série nous trouvons successivement : la pompe à diffusion d'huile et son réfrigérant d'appoint, le réfrigérant complémentaire des pompes à diffusion de mercure, les chemisages de ces dernières et le dispositif de sécurité « eau ». Ce dispositif se compose d'un petit réceptacle et d'un flotteur. L'eau arrivant dans la partie inférieure de la cuve (planche 19), s'écoule à travers un orifice percé au fond de cette cuve et, à la fois, par la canalisation de trop plein. Le flotteur, guidé verticalement, agit directement sur un contacteur-basculeur à goutte de mercure. En fonctionnement normal, le contacteur est fermé. Si l'eau vient à manquer par baisse de pression ou rupture en amont de ce dispositif, la cuve se vide par l'orifice inférieur, le flotteur tombe et le contacteur s'ouvre. Par l'intermédiaire de relais électromagnétiques, les résistances chauffantes des pompes à diffusion sont mises hors circuit, et la vanne d'arrivée d'eau se ferme. Seule la remontée de mercure continue à fonctionner normalement pour maintenir le vide primaire.

III.426.2. — *Sécurité « pression »*

La mise hors circuit des pompes à diffusion est indispensable dans le cas de l'apparition d'une fuite sur l'installation de vide, de manière à limiter les risques de transformation chimique des fluides mis en jeu. Un dispositif de sécurité à rupture de contact analogue à celui décrit dans la section précédente permet d'assurer cette fonction. Un manomètre à mercure à tubes concentriques (planche 19) est relié intérieurement à l'installation de vide et extérieurement à une poire de caoutchouc à trois clapets identique à celles qui s'adaptent sur les pipettes pour les dosages. Deus électrodes de tungstène peuvent être mises en contact électriquement par l'intermédiaire de la colonne centrale de mercure. La hauteur barométrique et la température ambiante étant soumises à des fluctuations, il est essentiel de pouvoir, grâce à la poire de caoutchouc, rendre le ménisque de la colonne centrale juste tangent à l'électrode supérieure. Quelques vérifications en cours d'essai sont nécessaires pour assurer cette condition en permanence. En cas d'incident, la pression monte anormalement dans l'installation de vide ; il y a rupture de contact et simultanément l'ouverture des relais provoque toutes les mises hors circuit déjà mentionnées dans la section précédente.

III.426.3. — *Schéma électrique*

Pour coordonner le fonctionnement des éléments décrits dans les sections précédentes et faciliter leur mise en œuvre, nous avons centralisé toutes les commandes dans un tableau électrique câblé intérieurement. D'une manière générale, chaque élément est commandé en cascade par un relais électromagnétique et un interrupteur manuel. Le schéma unifilaire simplifié de l'installation électrique a été représenté figure 2 planche 21. Le courant arrive par l'intermédiaire d'un interrupteur quadripolaire général nanti de fusibles de 10 A (sécurité électrique au court-circuit). Deux relais BRSU de la Compagnie MTI reçoivent une tension de 220 V par un circuit mettant en jeu les sécurités « eau » et « pression », circuit que l'on peut shunter par l'intermédiaire d'un inverseur « Départ-Sécurité ». Ces relais possèdent quatre contacts à fermeture et un contact à ouverture (lorsque les bobines d'attraction sont alimentées). Seul le moteur de remontée de mercure échappe au contrôle des relais. Les pompes à diffusion de mercure reçoivent le courant par l'intermédiaire d'un interrupteur bipolaire permettant de shunter la sécurité « pression » lorsqu'elles sont à l'arrêt. La pompe à diffusion d'huile ne peut être alimentée que si les pompes à diffusion de mercure sont elles-mêmes en fonctionnement. La vanne électromagnétique d'arrivée d'eau est ouverte lorsque les bobines des relais sont excitées. Si tout est normal, le voyant « sécurité » est éteint. En cas d'anomalie, il y a ouverture du circuit figuré en pointillé (planche 21) et les relais déclenchent ; seul le contact supérieur se ferme et le voyant « sécurité » s'allume. En début d'expérience, l'eau ne circulant pas, la vanne d'arrivée est fermée ; pour l'ouvrir, il suffit de mettre l'interrupteur du circuit-shunt des sécurités sur la position « départ ». L'eau circule alors dans les réfrigérants, le contacteur basculeur du dispositif de sécurité « eau » établit le contact ; il reste à repasser l'inverseur sur la position « sécurité ».

— La demande totale de puissance électrique a été équirépartie sur les trois phases.

III.5. — SECONDE INSTALLATION

Cette installation doit fournir un moyen d'étude systématique des pertes totales en poids Q_{tot} pour les 5 cellules d'effusion utilisées, à différentes températures. En fait, nous cherchons à mesurer avec précision le débit effusant q_{tot} lorsque l'état stationnaire est atteint.

III.5.1. — Disposition générale

Il est nécessaire en premier lieu, comme dans le cas de la première installation, de maintenir durant l'essai une pression suffisamment faible pour rendre possible le processus d'effusion. Ceci conduit à l'utilisation d'un montage comprenant une pompe à palettes (vide primaire), une pompe à diffusion d'huile et deux pièges refroidis par de l'azote liquide. L'adjonction d'une jauge à ionisation a été prévue pour le contrôle de la pression dans la zone située au voisinage de la cellule d'effusion.

L'enceinte étanche, susceptible d'être portée à haute température, est constituée par un tube-laboratoire en quartz transparent autour duquel coulisse un four électrique. La cellule d'effusion, qui doit se déplacer librement dans le tube-laboratoire, est suspendue au fléau d'une balance thermogravimétrique enregistreuses Ugine-Eyraud ; l'enceinte de la balance, qui peut être maintenue sous vide, est reliée directement à l'installation.

III.5.2. — **Principaux éléments constitutifs**

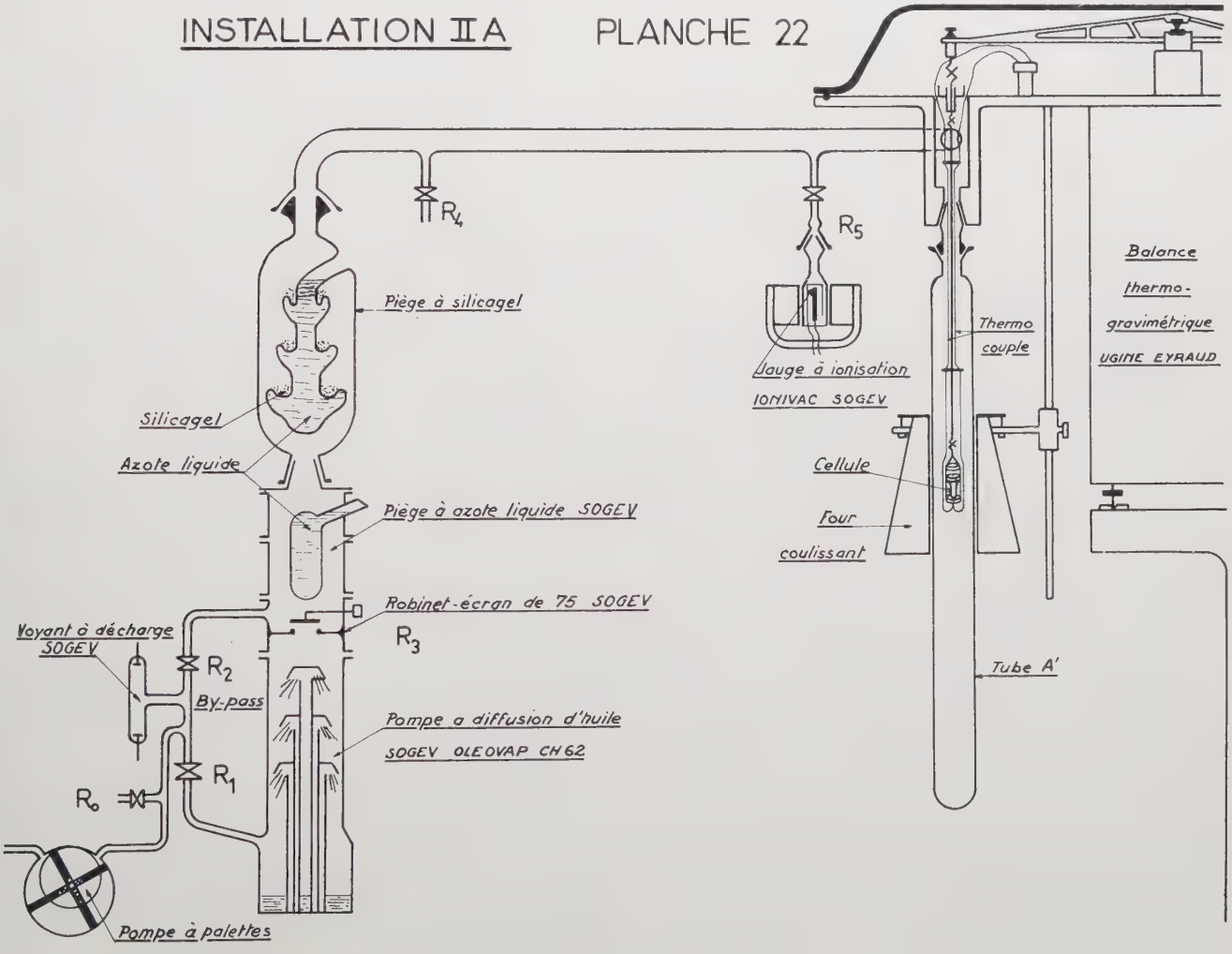
III.52.1. — *Installation de vide*

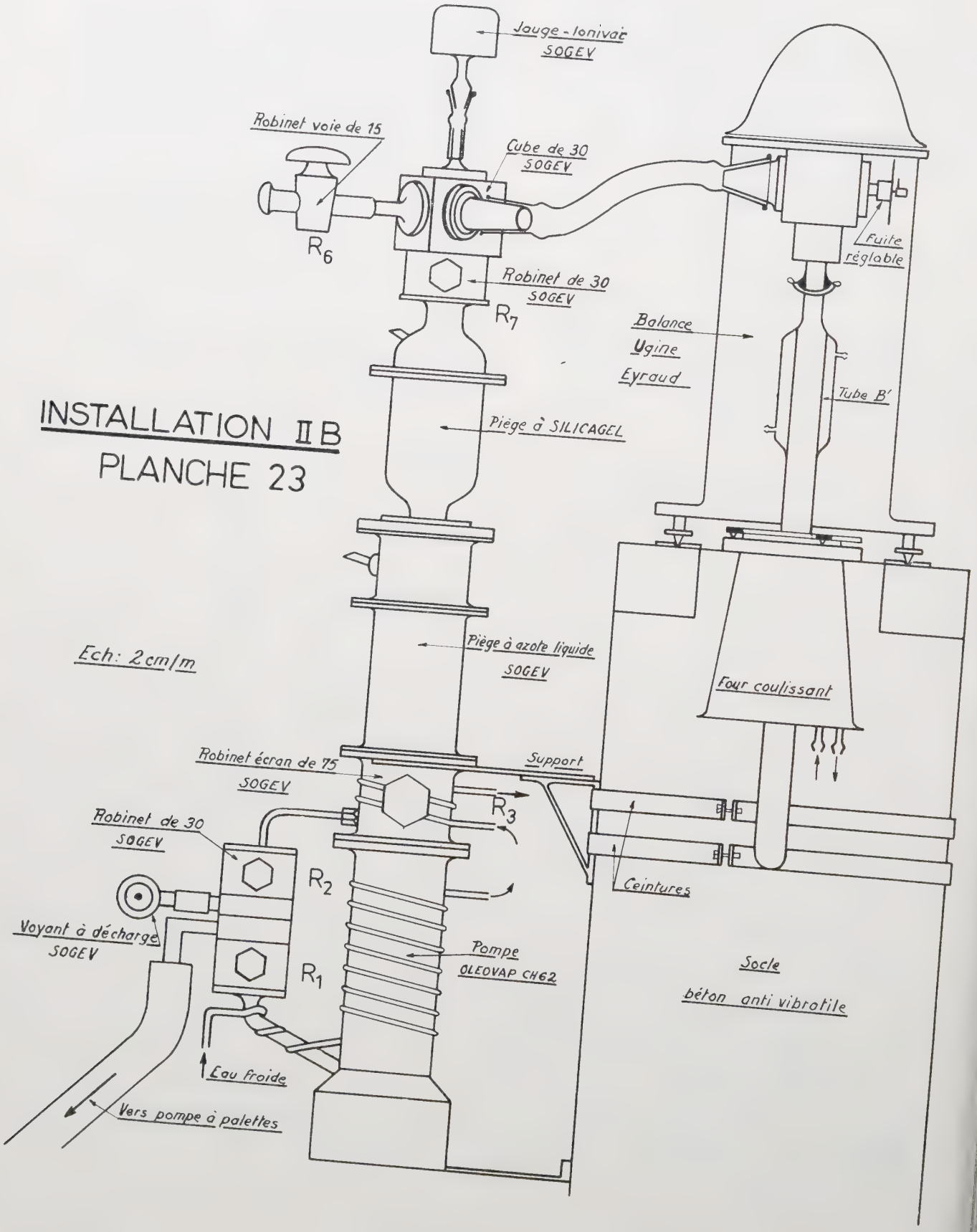
III.521.1. — *Pompe à palettes*

C'est un groupe « Simoun 5-11 » SOGEV de type classique dont la fonction est de créer et maintenir le vide primaire que nécessite la pompe à diffusion. La pression limite garantie par le constructeur est de 5.10^{-4} mm de mercure. De mise en œuvre facile, elle présente cependant l'inconvénient de rendre impossible une récupération directe des gaz issus de l'effusion.

III.521.2. — *Pompe à diffusion d'huile*

Le modèle « Oleovap CH 62-14 » SOGEV qui a été choisi assure un débit important dans le domaine de pressions imposé par la méthode d'effusion (environ 100 l/sec à 10^{-4} mm de mercure) ; en outre, selon le constructeur, la limite de 5.10^{-6} mm de mercure peut être atteinte, à condition toutefois qu'il n'y ait pas de dégagement gazeux important comme dans le cas des essais proposés. L'amorçage de la pompe à diffusion n'est possible que pour des pressions inférieures à un certain seuil (2.10^{-1} mm de mercure d'après le constructeur) ; de plus, la vapeur d'huile étant à une température élevée lorsqu'elle entre en contact avec les gaz à évacuer — de l'air en général au début des essais — il y a un risque de combustion si la pression est supérieure à quelques dixièmes de millimètre de mercure. Le rôle du voyant à décharge (planches 22 et 23) est précisément de permettre un contrôle simple, immédiat, permanent, de la pression à la sortie de la pompe à diffusion. Bien que peu précises, les indications données par l'aspect de la décharge sont suffisantes pour vérifier les conditions normales de marche. L'extinction du




INSTALLATION IIB
PLANCHE 23
Ech: 2 cm/m
Jauge - Ionivac SOGEV
Robinet voie de 15
Cube de 30 SOGEV
R6
Fuite réglable
Robinet de 30 SOGEV
R7
Balance Ugine Eyraud
Tube B'
Piège à SILICAGEL
Piège à azote liquide SOGEV
Four coulissant
Robinet écran de 75 SOGEV
Support
R3
Robinet de 30 SOGEV
R2
Ceintures
Voyant à décharge SOGEV
Pompe OLEOVAP CH62
R1
Socle
béton anti vibratile
Eau froide
Vers pompe à palettes

voyant a lieu approximativement entre 10^{-2} et 10^{-3} mm de mercure.

Voici, dans l'ordre chronologique, la suite des opérations effectuées au cours d'un essai, en rapport avec les observations précédentes :

— Création du vide primaire au moyen du by-pass (planches 22 et 23), la pompe à diffusion étant isolée entre les deux robinets R3 de 75 et R1 de 30 SOGEV.

— Dès que la luminosité s'estompe dans le voyant à décharge, la pompe à diffusion est intercalée dans le circuit (planches 22 et 23) par ouverture de R_1 et R_3 et fermeture de R_2.

— En fin d'essai, il est nécessaire de laisser fonctionner la pompe à palettes pendant le temps utile au refroidissement de la pompe à diffusion (30 mn environ) après l'arrêt de celle-ci.

— La pompe à palettes est elle-même arrêtée après que l'on ait isolé la pompe à diffusion entre R_1 et R_3. La pression atmosphérique est rétablie à l'aspiration de la pompe primaire de manière à éviter d'éventuelles remontées d'huile (R_0 planche 22).

Remarque. — La pompe à diffusion est maintenue en permanence sous vide (R_1 et R_3) afin de limiter les dégazages de l'huile et des parties métalliques (diffuseurs par exemple).

III.521.3. — *Piège à azote liquide SOGEV*

Le robinet-écran de 75, R_3, est muni d'un dispositif de réfrigération destiné à condenser les fractions les plus volatiles des vapeurs d'huile issues de la pompe à diffusion. Un piège à azote liquide monté au-dessus du robinet-écran élimine ces vapeurs dans leur totalité, ainsi que les traces d'humidité ; la vitesse de pompage de l'installation s'en trouve donc améliorée.

III.521.4. — *Piège à Silicagel*

Les canalisations empruntées par les gaz sont, pour des raisons d'encombrement et de montage, limitées supérieurement quant au diamètre et inférieurement quant à la longueur, ce qui conduit à une résistance à l'écoulement relativement élevée. Pour maintenir une pression suffisamment faible telle que le processus d'effusion puisse avoir lieu, il est nécessaire d'améliorer sensiblement la vitesse de pompage. Dans ce but, nous avons intercalé dans le circuit un piège de conception analogue à celui décrit dans la Section III.421.4. Dans cet appareil, nous avons mis en évidence les propriétés « sortantes » du gel de silice (au lieu du « Vacsorb » SOGEV) à basse température (42). Ce montage présente en outre l'avantage de limiter le travail de la pompe à diffusion au transfert des gaz incondensables (tels que l'hydrogène) qui proviennent en général des dégazages. Dans un premier temps, nous avons utilisé un piège en pyrex (planche 22), intégré dans une installation baptisée IIA. Mais les inconvénients dus à la conception de ce piège (fragilité, difficultés, de remplissage et de mise en place) ont conduit à son remplacement par un modèle en acier inoxydable bien mieux adapté à l'ensemble de l'installation (IIB planche 23). Cet appareil ayant donné toute satisfaction, fait l'objet de la description qui suit (planche 24) :

Il se compose de trois parties : une enveloppe extérieure [1, 12], un réservoir azote à liquide [11] et un ensemble de trois cuvettes [6, 7, 10] destinées à recevoir le gel de silice.

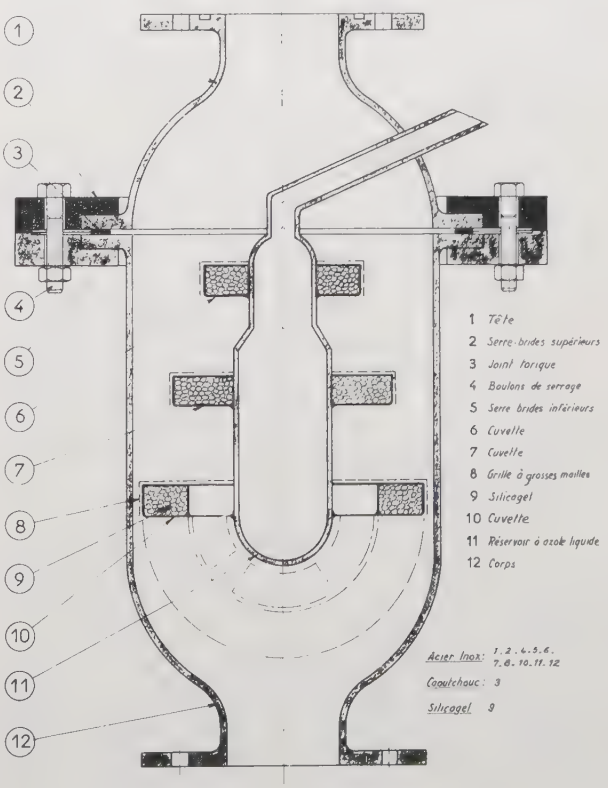
— Les cuvettes sont soudées au réservoir central pour améliorer les transferts de chaleur ; la température du Silicagel est donc très voisine de celle de l'azote liquide.

— Des grilles à grosses mailles [8] sont posées sur les cuvettes en vue d'éviter la chute des grains rendue possible au moment de l'établissement du vide primaire par la turbulence momentanée du débit gazeux.

— Le réservoir [11] solidaire de la tête [1] débouche sur l'extérieur par un conduit de faible diamètre de façon à limiter l'évaporation de l'azote liquide.

— La tête [1] peut se séparer du corps [12] ce qui facilite le nettoyage et le remplissage des cuvettes ; l'étanchéité entre ces deux parties est obtenue par pincement d'un joint torique [3] entre deux serre-brides [2, 5].

PIEGE A SILICAGEL PLANCHE 24



— [illegible] IIB [illegible] SOGEV.

III.521.[illegible] — [illegible] SOGEV

[illegible] la domaine des pressions [illegible] les mesures [illegible] aux résultats. Il est de plus important de détecter les [illegible] à des moments toujours possibles [illegible]. Ce contrôle général permanent, est [illegible] jauge de Penning [illegible] SOGEV [illegible] assez peu et moins fragile qu'une jauge à cathode chaude telle que celle employée dans l'installation I. La tubulure de raccordement de la jauge au point de mesure (cube de 30 SOGEV, planche 23) a été dimensionnée de façon à ce que sa résistance à l'écoulement soit voisine mais supérieure à celle de la canalisation située entre ce même point de mesure et la cellule.

Il suffit pour cela que [illegible] En effet

L et r désignant longueur et rayon des canalisations, la résistance à l'écoulement est, d'après Knudsen [illegible], toutes choses égales par ailleurs, proportionnelle à $\frac{L}{r^3}$.

Grâce à cela il est possible de supposer que les indications lues sont peu différentes de la pression réelle existant au voisinage de la cellule. L'étude critique de la méthode d'effusion fera d'ailleurs appel à ces indications supposées significatives de la grandeur à mesurer.

III.521.c. — *Remarques complémentaires*

Pour des raisons concernant les délais demandés par les divers fournisseurs, l'installation de vide fut d'abord réalisée sous la forme provisoire II_A (planche 22) comportant de nombreuses pièces en pyrex (le piège à Silicagel en particulier). Toutefois, quelques différences sont à noter entre les conceptions des installations II_A et II_B :

— Un robinet R_7 de 30 SOGEV (planche 23) a été rajouté dans le montage II_B dans le but de maintenir sous vide une grande partie de l'appareillage ; cette disposition a été adoptée pour éviter l'introduction d'humidité atmosphérique lors de l'ouverture de la balance et du tube-laboratoire.

— La jauge à ionisation était primitivement isolée (robinet R_5 planche 22) mais cette précaution s'est avérée inutile eu égard au peu d'importance des dégazages de ce modèle de jauge.

— A la facilité de démontage de l'installation II_B introduite par l'emploi de pièces métalliques et de joints toriques vient s'ajouter l'avantage de la suppression des graisses d'étanchéité (Apiezon) ; celles-ci présentent en effet au bout d'un certain temps la particularité de se contracter, ce qui entraîne corrélativement l'apparition de fuites. Nous remarquerons cependant que l'utilisation d'un tombac de liaison entre le cube de 30 SOGEV et la balance (planche 23) n'a pas été possible, ce qui laisse subsister un certain manque de souplesse à l'installation II_B.

Notons enfin que la détection des fuites sur l'installation de pyrex II_A s'opérait au moyen d'un chercheur de fuites à ionisation ; par contre, pour l'installation métallique II_B, nous avons utilisé les propriétés colorantes de la vapeur d'alcool éthylique dans la colonne ionisée du voyant à décharge (coloration bleue lorsque l'alcool est mis au contact de la fuite).

III.52.2. — *Tube-laboratoire*

Comme dans le cas de l'installation I, le problème à résoudre était le suivant : construire autour de la cellule une enceinte étanche facilement adaptable à la balance, susceptible d'être chauffée à haute température sur une grande longueur et possédant une zone froide assurant la condensation du sodium issu de la cellule.

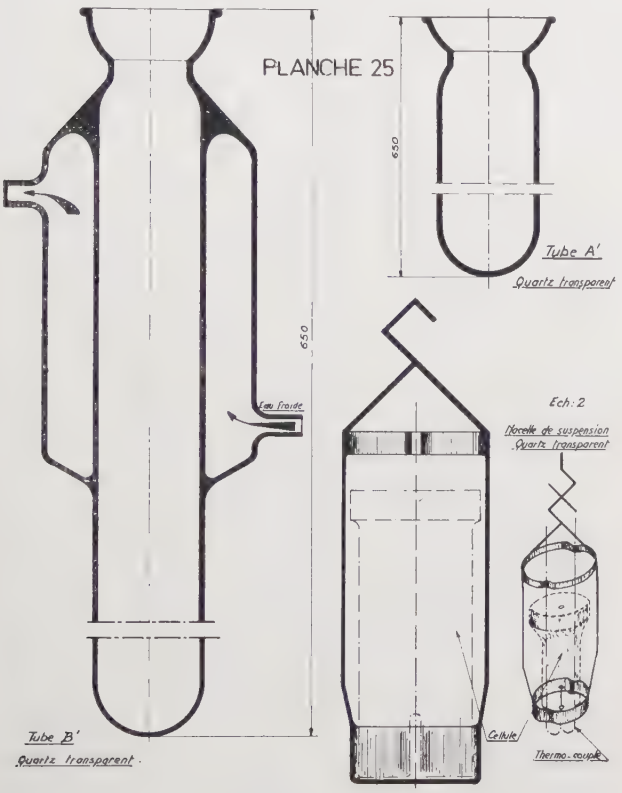
Le quartz transparent a été choisi comme matériau, ce qui permet d'apprécier le centrage de la cellule, donc d'éviter tout contact entre celle-ci et le tube-laboratoire. Le diamètre extérieur est imposé par la dimension intérieure du four électrique utilisé comme source de chaleur. La liaison tube-balance est obtenue au moyen d'un rodage sphérique, cette solution rendant le démontage facile. Une zone froide est ménagée à la sortie supérieure du four par un réfrigérant à circulation d'eau.

Dans le modèle primitivement employé (tube A' planche 25), le réfrigérant était indépendant (serpentin de cuivre coulissant placé juste au-dessus du four). Mais le contact cuivre-quartz s'est révélé insuffisant pour les transferts de chaleur ; si bien que la zone dite « froide » et le rodage de liaison avec la balance se sont trouvé portés à des températures relativement élevées : le sodium ne se condensait qu'imparfaitement et la viscosité de la graisse diminuait, provoquant à la longue l'apparition de fuites. Néanmoins ce modèle permettait l'utilisation d'une noix spéciale assurant à la fois le serrage du tube sur l'avant de la balance et le centrage grâce à deux vis nanties de deux têtons à ressort.

Dans la conception actuelle (tube B' planche 25), le réfrigérant fait corps avec le tube-laboratoire. Les conditions de température dans les parties situées au-dessus du four sont satisfaisantes. La cire de Golaz assure la liaison et l'étanchéité entre le tube et la balance ; cette cire est dure à température ordinaire et il suffit de la chauffer légèrement pour qu'elle se ramolisse, ce qui offre toute facilité pour le centrage. Il est donc possible de supprimer la noix, celle-ci étant devenue inutilisable à cause du réfrigérant.

Remarque. — A l'origine il était prévu d'améliorer les conditions de pompage au voisinage de la cellule en utilisant du gel de silice refroidi par de l'azote liquide et

disposé au fond du tube-laboratoire. Mais la chaleur transmise par rayonnement et conduction à ce piège supplémentaire était telle que la consommation en azote liquide devenait prohibitive. De plus, entre les remplissages successifs du Dewar contenant l'azote liquide, les variations de niveau présidaient à des désorptions ce qui se traduisait par des aberrations sur le tracé de la courbe de perte en poids. Cette solution a donc été abandonnée, sans inconvénient apparent d'ailleurs.



III.52.3. — *Le four et sa régulation*

Le four électrique, fourni avec la balance thermogravimétrique Ugine-Eyraud, repose grâce à trois oreilles sur une plateforme coulissant verticalement, et de laquelle il peut se dégager avec facilité (planches 22 et 23). Ce four est équipé d'une jaquette à circulation d'eau, de manière à homogénéiser sensiblement les pertes calorifiques et à limiter la température à une valeur compatible avec les matériaux utilisés dans sa construction. La puissance nécessaire à son fonctionnement est de 1 kW. La température maximum d'utilisation est de 1 030 °C (environ $\simeq$ 1 300 °K).

Le problème de la régulation est résolu par un compensateur Elnik électronique recevant les indications d'un thermocouple Chromel-Alumel placé dans la partie médiane du four, au voisinage des enroulements chauffants. Les avantages de cet appareil concernent d'une part la stabilité des paliers de température et, d'autre part, la précision et la simplicité du réglage eu égard à l'étalement de la plage d'exploration, étalement obtenu à partir d'un commutateur potentiométrique permettant le choix de la contre-tension d'origine (sensibilité 10 mV pour toute l'échelle ; contre-tensions d'origine 0, 10, 20, 30, 40 et 50 mV). En outre, l'amplitude des oscillations de température autour de la valeur moyenne du palier peut être fixée *a priori*, bien que dans le cas présent elle soit réduite au minimum. Cet appareil présente cependant l'inconvénient de rendre impossible l'affichage exact d'une valeur de consigne choisie à l'avance pour la température de la cellule. En effet, les indications données par le thermocouple de régulation ne sont pas rigidement liées à celles du thermocouple de la cellule ; la corrélation entre ces deux valeurs dépend de conditions difficilement reproductibles (positions relatives four-cellule, inertie calorifique variable de l'ensemble cellule-suspension). Cet inconvénient ne saurait avoir dans le cas présent une importance exagérée ; puisque les essais doivent conduire au tracé de courbes représentant les variations de grandeurs caractéristiques de l'état stationnaire en fonction de la température, il sera facile de déterminer graphiquement par interpolation la valeur d'une de ces grandeurs pour une température donnée T. Il reste enfin à indiquer que le réglage du compensateur électronique Elnik (période, durée et amplitude des impulsions) est long et délicat, les trois variables précitées étant indépendantes ; il est fait une fois pour toutes et l'on doit observer une température indépendante du débit d'eau circulant dans la jaquette du four et un palier rectiligne et stable.

III.52.4. — *Balance thermogravimétrique Ugine-Eyraud*

Cet appareil a pour but de transformer d'une manière continue les variations de poids en variations de courant, celles-ci étant enregistrées dans le temps ; sa conception particulière lui permet de travailler sous atmosphère contrôlée aussi bien que sous vide poussé.

III.524.1. — *Description* (planche 26)

La balance se compose schématiquement d'un fléau soumis à l'action de deux forces : le poids de l'échantillon à étudier et la force d'équilibrage. Au cours du temps, le fléau occupe une suite continue de positions d'équilibre.

A la partie avant du fléau se trouvent suspendus une cuvette destinée à recevoir de faibles poids pour affiner le tarage et une nacelle dans laquelle prend place la cellule d'effusion.

A la partie arrière se trouvent suspendus successivement des cavaliers (poids marqués) pour l'étalonnage, un contrepoids pour le tarage approché, un volet biseauté et un petit aimant cylindrique.

— A la partie médiane du fléau, deux masselottes vissées sur une tige filetée permettant de ramener le centre de gravité de tout l'ensemble mobile sur l'arête du couteau central.

— Les cavaliers peuvent être relevés à volonté par une fourchette commandée magnétiquement.

Toutes les parties mobiles sont isolées dans une enceinte étanche composée comme suit :

— le tube-laboratoire, qui prend place à l'avant de la balance (planches 22 et 23) pour la partie comportant la cellule d'effusion.

— un tube de pyrex de forme convenable en ce qui concerne le système de rééquilibrage.

— une cloche métallique reposant sur un joint torique pour la partie supérieure de la balance.

Un tombac rend étanche le système de relevage du fléau. La liaison avec l'installation de vide a lieu à l'avant de la balance au moyen d'un rodage conique (planches 22 et 23).

Notons enfin que l'ensemble repose sur un socle de béton nodulaire antivibratile, lui-même isolé du sol par des cales élastiques spéciales ; les vibrations ne se transmettent pas ce qui est important pour l'aspect des enregistrement des pertes en poids.

III.524.2. — *Fonctionnement* (planche 26)

Une diminution de poids de la cellule provoque un déplacement du fléau tel que le volet biseauté obture une partie du faisceau lumineux fixe dans l'espace. L'éclairement de la cellule photo-résistante réceptrice décroît en provoquant un affaiblissement du courant qui la traverse. Cette variation négative est, après amplification, appliquée à la bobine d'attraction. Le champ créé par cette bobine se trouve ainsi diminué, ce qui conduit à une variation négative de la force d'attraction, c'est-à-dire de la force de rééquilibrage. Le fléau va se stabiliser dans sa nouvelle position. Le courant circulant dans la bobine est enregistré directement (enregistreur METRA NSBBY). Il reste à noter que l'amortissement est électronique et se fait par prélèvement réglable d'une fraction du courant issu de la cellule photorésistante avec injection après déphasage, durant une demi-période d'oscillation du fléau. Les poids marqués permettent, tout en ramenant le fléau à l'une de ses positions d'équilibre antérieures, d'étalonner la courbe de perte en poids (aspect en « dents de scie »).

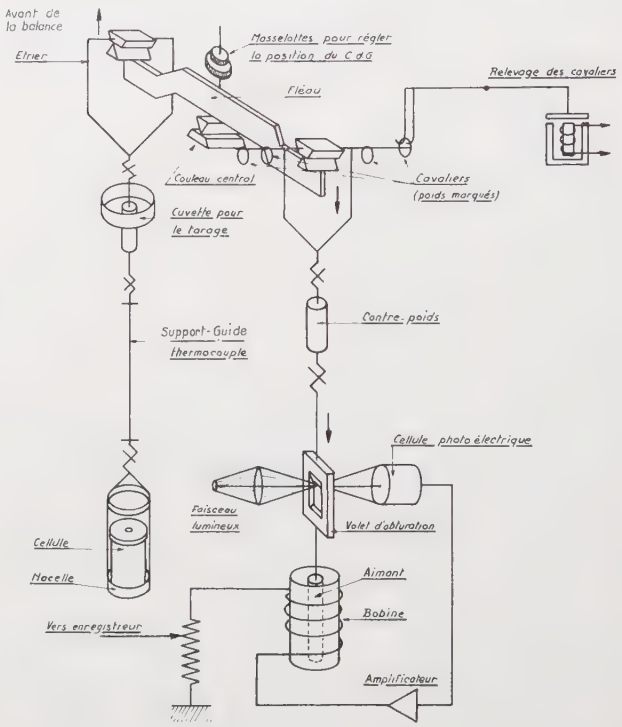
III.524.3. — *Étude de la suspension*

Le tube-laboratoire étant en place, la position du four se trouve imposée par le réfrigérant (planches 22 et 23). Il importe de disposer la cellule dans une zone de température uniforme, c'est-à-dire dans la partie centrale du four ; ceci nous permet de déterminer la longueur totale de la suspension. La cellule prend place dans une nacelle (planches 22, 25 et 26) ; un support-guide de quartz (diamètre de la tige 1,5 mm) assure la liaison entre la nacelle et la cuvette de tarage tout en maintenant l'isolement entre les deux conducteurs du thermocouple. La cuvette peut recevoir de faibles poids de manière à compenser les variations de masse de carbonate introduite au départ dans la cellule sans modifier la valeur du contrepoids suspendu à l'autre extrémité du fléau.

BALANCE UGINE EYRAUD

Schéma de fonctionnement

PLANCHE 26



La nacelle (planche 25) se compose d'un fond cylindrique percé d'un trou pour le passage du thermocouple, de deux montants, et d'une couronne recevant le crochet de suspension. De légers enfoncements latéraux ont été ménagés dans le fond et dans la couronne, ce qui limite le diamètre d'encombrement lorsque le thermocouple est en place. Cette nacelle peut être changée très facilement puisqu'elle est indépendante du reste de la suspension. Le quartz a été choisi comme matériau pour son élaboration.

III.524.4. — *Mesure de la température*

Une cavité en forme de doigt de gant ménagée au fond de chaque cellule, est destinée à recevoir la soudure chaude d'un thermocouple (dans le cas présent platine Rhodié-Platine). Les deux conducteurs sortent par l'orifice du fond de la nacelle et remontent extérieurement à celle-ci jusqu'au support-guide de quartz en prenant place dans les enfoncements latéraux prévus à cette intention ; ils sont fixés par simple torsade sur les deux tiges transversales du support-guide de quartz. La partie délicate d

montage se situe entre la tige transversale supérieure et les passages étanches traversant la table de la balance. En effet, il importe de limiter à une valeur acceptable le couple mécanique parasite introduit par cette jonction entre une partie mobile et une partie fixe. Des rubans très fins de platine rhodié et de platine, d'assez grande longueur, ont été soudés entre les conducteurs du thermocouple et les passages étanches. L'erreur introduite s'est révélée, après essais, très faible et il est possible, sans grand risque, de n'en pas tenir compte. De la balance part un câble de compensation qui aboutit à l'enregistreur METRA-NSBBY à 6 directions dans une boîte de branchement maintenue à 50 °C par un thermostat (soudure « froide »).

Quelques remarques concernant l'enregistreur METRA-NSBBY à 6 directions.

Cet appareil possède 6 directions indépendantes dont 5 sont destinées à la mesure des températures (cellule dans les installations I et II, four auxiliaire, pompe à diffusion d'huile (planche 17)). La sixième est spécialement conçue pour la mesure de la perte en poids à partir des indications fournies par la balance thermogravimétrique. Trois vitesses de déroulement sont possibles : 60, 120, 240 mm/h. Les voies 1 à 5 sont à sensibilité variable (50, 25, 10, 5, 2,5 et 1 mV) ; les contre-tensions (ou décalages) d'origine peuvent être choisies d'une manière discontinue de 2 en 2 mV entre 0 et 240 mV, ce qui permet d'étaler la plage de mesure, donc d'obtenir une bonne précision sur la tension à mesurer. La voie 6 offre elle aussi une large gamme de sensibilités (25, 10, 5, 2,5, 1 mV), la contre-tension d'origine pouvant être ajustée grâce à un potentiomètre à variation continue. Une partie de la tension développée par le courant circulant dans la bobine d'attraction de la balance aux bornes d'une résistance bobinée (planche 26), est prélevée et ajustée à l'aide du potentiomètre continu à la valeur correspondant à la déviation totale sur l'enregistreur ; en effet, le courant créant la force d'équilibrage diminue en cours d'essai puisque le poids de l'échantillon décroît. Pour la sensibilité 5 mV, une variation de poids de 10 mg correspond environ au quart de l'échelle totale. Ceci montre que l'on appréciera facilement 0,2 mg sur la courbe d'enregistrement. Enfin, puisque température et perte en poids sont enregistrées sur le même appareil, le dépouillement des résultats sera assez sensiblement simplifié.

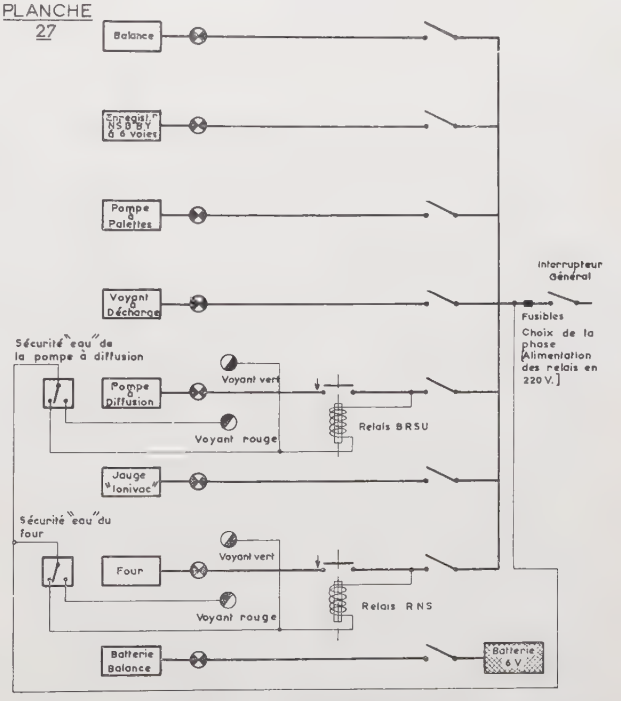
III.52.5. — *Schéma électrique - Sécurités* (planche 27)

Celui-ci répond à des critères semblables à ceux qui ont été développés au cours de l'étude de l'installation I : facilité de mise en œuvre des divers éléments, coordination de leur fonctionnement, intégration de sécurités dans les circuits d'alimentation de la pompe à diffusion d'huile et du four électrique. Pour simplifier le montage, la sécurité « pression » a été supprimée ; ceci nécessite en contrepartie une surveillance permanente, aisément réalisée d'ailleurs par le voyant à décharge. Un relais BRSU (de la MTI) assure la mise hors-circuit de la pompe à diffusion en cas d'incident ayant trait à la circulation d'eau dans son réfrigérant ; un relais RNS (de la MTI) à pouvoir de coupure élevé, joue un rôle analogue pour le four. Des voyants verts indiquent que tout est normal en ce qui concerne la pompe à diffusion et le four électrique ; des voyants rouges au contraire signalent les anomalies de fonctionnement après ouverture des contacts des relais. Les dispositifs de sécurité « eau » sont basés sur le même principe que celui décrit dans la Section III.46.1 ; toutefois le contacteur basculeur peut occuper deux positions correspondant à chacun des voyants colorés.

La puissance a été répartie à peu près également sur les trois phases.

SCHÉMA ÉLECTRIQUE SIMPLIFIÉ DE L'INSTALLATION II

PLANCHE 27



III.6. — MESURE DU TITRE MOLAIRE A L'ÉTAT STATIONNAIRE $(N_1)_e$

La méthode de mesure utilisée fait appel aux lois de déplacement de l'équilibre :

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$$

Le mélange liquide carbonate-oxyde de sodium est soumis à haute température à une pression relativement élevée d'anhydride carbonique CO_2 préalablement débarrassé de ses traces d'humidité.

Sachant que la constante d'équilibre K_1 définie par :

$$K_1 = \frac{(P_e)CO_2\,(N_1)_e}{1 - (N_1)_e}$$

$(P_e)CO_2$: pression d'anhydride carbonique à l'équilibre,

$(N_1)_e$: titre molaire en oxyde de sodium à l'équilibre, augmente avec la température, nous choisirons, pour une pression $(P_e)CO_2$ fixée à l'avance, un domaine de températures assez proches du point de fusion (860 à 900 °C). Par ailleurs, la constante K_1 est, dans ce même domaine, inférieure à 10^{-6} (planche 2) ; à une pression de 0,5 atm correspond un titre molaire de 2.10^{-6} tout à fait négligeable devant le titre à l'état stationnaire à mesurer ($(N_1)_e \simeq 1$ %). En conséquence, les réactions de déplacement d'équilibre seront effectuées à une température comprise entre 860 et 900 °C sous une pression de 0,5 atm d'anhydride carbonique CO_2. Il reste à mesurer le poids du mélange liquide avant et après expérience pour achever la résolution du problème posé.

III.6.1. — Mise en œuvre de la masse d'anhydride carbonique nécessaire à la réaction de recombinaison

Le volume de l'enceinte étanche où s'effectue la réaction de recombinaison est d'environ 10 l. Il est donc nécessaire de disposer d'une capacité identique remplie sous 1 atm, l'anhydride carbonique CO_2 étant ensuite détendu dans l'enceinte étanche jusqu'à la pression désirée de 0,5 atm. Pour éliminer les traces d'humidité qui pourraient modifier sensiblement le processus de recombinaison, le ballon de 10 l est préalablement vidé avant remplissage. Un dispositif antipompage représenté figure 1 planche 28 a été intercalé dans le circuit liant la capacité-réservoir de 10 l au détendeur de la bouteille où l'anhydride carbonique CO_2 se trouve comprimé à 50 kg/cm$_2$, de manière à éviter de faire le vide sur le détendeur. Le principe utilisé dans ce dispositif consiste à limiter le volume maintenu sous vide au moment où l'on met l'installation en communication avec la bouteille d'anhydride carbonique comprimé, au tube central isolé à une extrémité par le robinet R_{11} à trois voies et à l'autre par le mercure. Le niveau dans l'enceinte extérieure peut être modifié à volonté grâce au réservoir auxiliaire que l'on peut déplacer verticalement (robinet de communication R_{14}).

— La première opération consiste à faire le vide dans l'enceinte comprise entre R_{11} et R_{10}, R_9 et R_6 étant ouverts (R_6 assure la liaison entre l'enceinte à vider et l'installation de vide préalable (fig. 1, planche 21)), et le mercure ôté dans sa totalité du dispositif anti-pompage (R_{14} et R_{15} fermés ensuite). Dès que la pression contrôlée à la jauge Pirani (fig. 1, planche 21) est voisine de 2/10 mm de mercure, on ouvre R_{14}. Le mercure monte dans les tubes concentriques. On règle la position du réservoir auxiliaire pour que le niveau résiduel du mercure qu'il contient soit le même que celui indiqué par le trait mixte. On ferme R_{14} et l'on ouvre R_{15}.

— La seconde opération consiste à introduire l'anhydride carbonique CO_2 dans la capacité. Après un balayage sous une légère pression contrôlée par le manomètre à huile (fig. 1, planche 28), R_{12} et R_{13} étant ouverts, R_{11} débouchant sur l'atmosphère ambiante, on ferme R_6 et R_{13} et l'on met R_{11} en position de passage direct. L'anhydride carbonique CO_2 passe par la canalisation capillaire (R_{12}) limitant le débit et commence à s'écouler du tube central vers le tube concentrique extérieur du dispositif anti-pompage à mercure. Au fur et à mesure que la pression monte dans l'enceinte externe, le mercure s'écoule par le trop plein (communication par R_{15}) et est recueilli dans un flacon récepteur. Le débit est limité en début d'expérience pour éviter une trop grande agitation du mercure et l'entraînement de celui-ci en quantité importante vers le ballon d'expansion. Lorsque le niveau est suffisamment bas, on ouvre R_{13} pour accélérer le remplissage. L'opération se termine lorsque le mercure cesse de s'écouler. Il reste à fermer R_9.

On maintient en permanence une légère surpression à l'alimentation d'anhydride carbonique CO_2 ; si cette surpression — que l'on contrôle au manomètre à huile — devient trop grande, le gaz s'échappe dans l'enceinte extérieure du manomètre ; on évite ainsi le décollement des clés de robinets.

III.6.2. — Marche à suivre

Les réactions de recombinaison sont effectuées sur l'installation II, la balance fournissant un excellent moyen de pesée directe avant et après expérience.

Après un essai d'effusion portant sur une cellule donnée à une température fixée, l'alimentation du four est coupée ; l'installation de vide fonctionne en permanence pendant le refroidissement. La cellule est pesée à froid sous vide poussé. L'alimentation du four est ensuite rétablie, le fléau de la balance étant relevé. Après avoir isolé l'installation de pompage (robinet R_7 planche 23) à une température voisine de 500 °C, la capacité-réservoir de 10 l est mise en communication avec l'enceinte où se fait la réaction, par le robinet de fuite réglable (fig. 2, planche 28). On laisse s'accomplir la recombinaison à 900 °C pendant deux heures environ. On coupe à nouveau l'alimentation du four et l'on commence à pomper dès que la température atteint 500 °C au cours du refroidissement, de manière à éviter la formation de bicarbonate $NaHCO_3$ (66). La cellule est enfin pesée à froid sous vide poussé et l'on mesure ainsi l'accroissement de poids Δx permettant de calculer le titre molaire $(N_1)_e$ (Section III.12) ; il reste à mesurer le poids total de la masse de carbonate en fin d'expérience.

Les précautions précédemment indiquées qui concernent les pesées sont indispensables pour les raisons suivantes :

— la température influence la pesée en provoquant de très légères dilatations dans l'équipage côté cellule (influence du rayonnement sur l'extrémité du fléau).

— la poussée d'Archimède différentielle et les courants de convection prenant naissance dans le four, dus à la présence d'une atmosphère gazeuse, provoquent d'une part un décalage de la mesure et d'autre part une dispersion des pointés de l'enregistrement.

PLANCHE 28

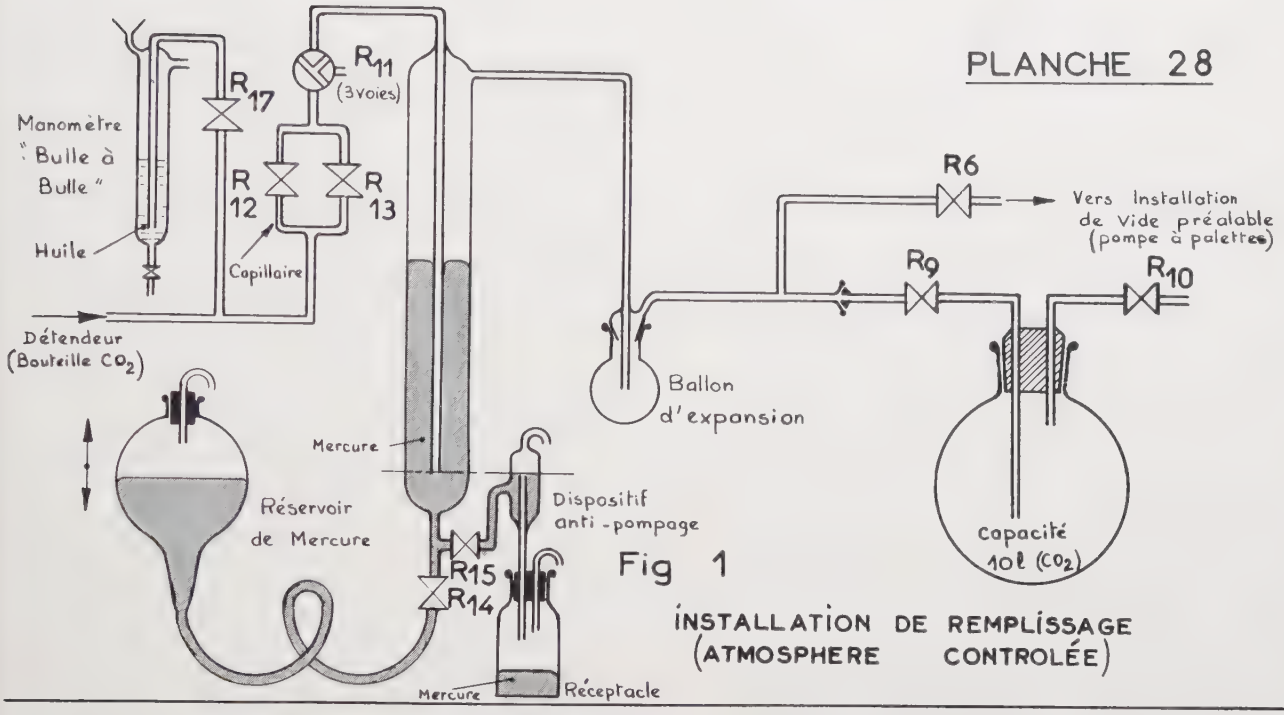


Fig 1

INSTALLATION DE REMPLISSAGE (ATMOSPHERE CONTROLÉE)

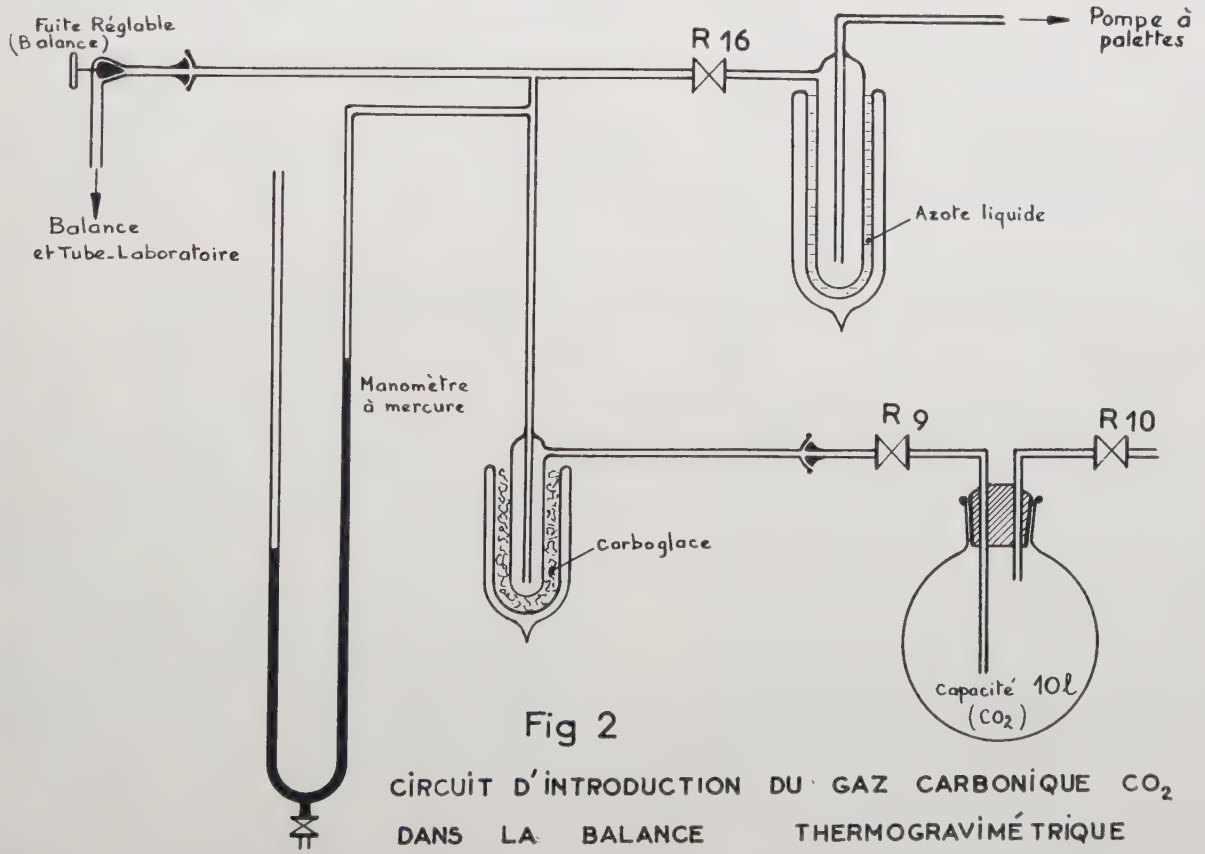


Fig 2

CIRCUIT D'INTRODUCTION DU GAZ CARBONIQUE CO_2 DANS LA BALANCE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

En ce qui concerne l'introduction d'anhydride carbonique CO_2 dans l'enceinte étanche de la balance, le processus est le suivant : la capacité réservoir de 10 l, isolée entre R_9 et R_{10} (fig. 2, planche 28), est liée au circuit d'introduction par un rodage sphérique de petit diamètre. Pour éviter l'entrée de traces d'humidité dans la balance, on commence par faire le vide dans les canalisations de jonction entre R_9, le manomètre à mercure, et la fuite réglable, au moyen d'une pompe à palettes. Un piège à azote liquide condense les traces d'humidité éventuelles. On ferme ensuite R_{16} puis on ouvre R_9. De la carbo-glace est disposée dans un piège complémentaire (humidité). On contrôle la pression d'anhydride carbonique au moyen du manomètre à mercure (fig. 2, planche 28). Enfin, le robinet de fuite réglable est ouvert très lentement ; l'anhydride carbonique pénètre dans l'enceinte de la balance. La pression baisse au manomètre ; dès qu'elle s'est stabilisée, on ferme le robinet de fuite réglable et R_9 puis on sépare toute l'installation d'introduction de la balance (rodage sphérique à proximité de la fuite réglable). Les divers appareils constituant le circuit d'introduction sont disposés sur un échafaudage mobile. Lorsque les opérations précédemment décrites sont achevées, on sépare cet échafaudage de la balance de manière à éviter toute liaison mécanique entre cette balance et des parties fixes susceptibles de transmettre des vibrations parasites qui pourraient perturber les enregistrements des pertes en poids. Remarquons enfin que dans les planches 22 et 23, les robinets R_4 et R_6, actuellement sans utilité, étaient prévus à l'origine pour l'introduction de l'anhydride carbonique CO_2. Mais l'emploi de la fuite réglable leur a été préféré, car l'introduction de gaz se fait plus progressivement ; de plus, le débit étant faible, les contacts du gaz avec les parois du piège à carbo-glace se trouvent améliorés.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DES RÉSULTATS

IV.1. — RAPPEL DES PROBLÈMES POSÉS

Dans la Section II.456, nous avons mis en évidence deux types de problèmes : les uns concernant les hypothèses de base et les autres se rapportant au phénomène d'évaporation et à l'état stationnaire.

Nous avons admis la solubilité de l'oxyde de sodium Na_2O dans le carbonate Na_2CO_3 (69) et la monoatomicité du sodium Na gazeux (22). Il reste donc, d'une part, à caractériser l'existence du sodium à l'état gazeux, la présence d'oxygène et d'anhydride carbonique, et, d'autre part, à vérifier qu'il n'y a pas de carbonate à l'état de molécules gazeuses.

Dans une première partie, nous allons recueillir les produits issus de la dissociation et tenter de faire un bilan « matières ». Les essais correspondants seront effectués sur l'installation I et utiliseront la cellule $\varnothing_2$.

Dans une seconde partie, nous réaliserons différentes séries d'essais systématiques ayant pour objet la détermination des constantes d'équilibre K_1 et K_2 et des coefficients d'évaporation $(\alpha)_{CO_2}$ et $(\alpha)_{Na}$. Ces essais auront lieu sur l'installation II.

A partir des résultats ainsi obtenus, nous essayerons de définir le domaine de validité de l'équation de l'effusion sur laquelle, en particulier, repose l'emploi de notre méthode.

IV.2. — VÉRIFICATION DES HYPOTHÈSES DE BASE ET RÉCUPÉRATION DES PRODUITS

IV.21. — Conditions expérimentales

Les essais ont lieu sur l'installation I. Seule la cellule $\varnothing_2$ est utilisée pour les raisons suivantes :

— Le débit effusant est assez élevé et permet de récupérer les produits issus de la décomposition en quantité suffisante.

— Le processus d'effusion a réellement lieu dans le domaine où est choisie la température de travail, aux deux points de vue suivants : le libre parcours moyen des molécules gazeuses est au moins égal à dix fois le diamètre de l'orifice, et la pression extérieure est inférieure au centième de la pression totale à l'intérieur de la cellule (ces considérations seront développées dans les Sections IV.35.1 et 2).

— Les temps nécessaires à l'obtention d'un état proche de l'état stationnaire sont suffisamment élevés pour justifier plusieurs essais partiels.

Nous avons choisi la température de 932 °C qui se situe à peu près au milieu de l'intervalle exploré. Cette même température sera utilisée pour les études isothermes des Sections IV.335.1 et 2.

Après avoir introduit en son sein des quantités de carbonate voisines de 9 g, la cellule, dont le poids à vide est connu, subit une dessication (Section III.42.4), grâce au four auxiliaire. Elle est de nouveau pesée, ce qui permet de connaître le poids de carbonate anhydre introduit au départ. La cellule pleine est ensuite introduite dans le tube-laboratoire. Après obtention d'un vide convenable (10^{-3} mm de mercure), le four Chevenard est mis en chauffe dans la position « attente » (planche 20). Dès que la régulation commence à fonctionner, il est amené dans la position « essai ». On affine le réglage de la valeur de consigne sur le secteur gradué du dilatomètre à tige de manière à ce que la tension développée par le couple Chromel-Alumel soit de 38,64 mV (ce qui correspond à 932 °C). De l'azote liquide est versé dans le piège à « Vacsorb » puis on laisse se dérouler le phénomène d'évaporation en notant de temps à autre la pression lue à la jauge Amplivac (planche 19).

Au terme de la durée fixée pour l'essai, les alimentations du four et de la pompe à diffusion d'huile sont coupées ; le four est immédiatement ramené dans sa position « attente ».

On laisse ensuite s'évaporer l'azote liquide du piège à « Vacsorb », ce qui provoque la désorption des gaz retenus. Toutefois, les éléments condensables (anhydride carbonique CO_2 en particulier) sont repris par le piège à azote liquide placé à côté des pompes à diffusion de mercure (planche 19). La pression observée à la jauge de Pirani remonte. Seuls, les éléments non condensables (oxygène O_2 en particulier) sont repris par les trompes à chute et recueillis dans des éprouvettes retournées sur la cuve à mercure (planche 19). Dès que la pression baisse, on ferme les robinets R_2 et R_3 (planche 19). Cette première quantité de gaz est envoyée, après mesure de son volume, au spectromètre de masses, pour l'analyser.

En laissant ensuite le piège à azote liquide se réchauffer, on récupère les gaz condensables sur la cuve à mercure. Cette seconde quantité de gaz est, comme la première, envoyée au spectromètre de masses après mesure de son volume.

De l'air au préalable desséché (fig. 1, planche 21) est introduit jusqu'à la pression atmosphérique dans le tube-laboratoire par l'intermédiaire du robinet R_4 (planche 19). Il reste à sortir la cellule et à la disposer dans un dessicateur à pentoxyde de phosphore P_2O_5 ; elle est ensuite pesée, d'où la perte en poids Q_{tot}.

Enfin, on rince à l'eau distillée le cylindre de palladium, l'épingle d'acier inoxydable et le tube-laboratoire ; les eaux alcalines sont recueillies dans une fiole jaugée et étendues à un volume de 50 cc. La solution obtenue est dosée au pHmètre par de l'acide chlorhydrique ClH généralement décinormal.

IV.22. — Observations expérimentales

— L'évaluation de l'instant $t = 0$ est très délicate en raison de l'inertie thermique de la cellule et de son contenu. En effet, la température de palier n'est pas atteinte instantanément et la dissociation commence avant cette température, malgré la précaution qui consiste à déplacer le four de la position « attente » à la position « essai ». D'une manière analogue, l'évaluation de l'instant final de l'essai reste approximative.

— On a observé, dans le cas où le piège à « Vacsorb » ne reçoit pas d'azote liquide, un dégagement gazeux recueilli par les trompes à chute et cela, malgré la présence du piège à azote liquide.

Après analyse, on a trouvé une très forte proportion d'oxygène O_2 avec quelques traces d'hydrogène H_2 et d'oxyde de carbone CO. Ces deux derniers gaz proviennent des dégazages de la jauge Amplivac, ainsi que l'ont montré de nombreux essais antérieurs.

— La pression baisse d'une manière continue en cours d'essai et se stabilise pour des expériences de longue durée.

— Enfin, on a constaté la formation de pellicules blanchâtres à la sortie du four, en particulier sur la collerette de quartz qui soutient le cylindre de palladium (planche 20). Une légère corrosion du tube-laboratoire peut en outre être observée au même endroit. Il s'agit vraisemblablement d'une combinaison directe oxyde de sodium-silice.

IV.23. — Résultats. Conclusions partielles

A partir des résultats quantitatifs observés, nous allons pouvoir dégager un certain nombre de conclusions partielles ; la comparaison de ces résultats avec les courbes théoriques obtenues à la suite du deuxième groupe d'essais (Section IV.4) nous permettra de compléter ces conclusions.

IV.23.1. — *Résultats*

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ; ils concernent les essais E1, E2, E3, E4, les trois premiers étant scindés en essais partiels. En raison de l'imprécision sur les mesures, les chiffres ont été arrondis.

A l'issue d'essais préliminaires, nous avons constaté que 70 à 80 % en moyenne du sodium récupéré et dosé se retrouvait sur le condenseur de palladium et l'épingle d'acier inoxydable. Ceci laisse donc supposer que le dispositif de condensation de la vapeur de sodium n'est pas parfaitement au point. Nous avons pensé apporter une amélioration en supprimant la collerette de quartz qui soutient le cylindre de palladium de manière à ce qu'une partie importante de celui-ci se trouve dans le four ; mais la chaleur se transmettant par conductibilité, le cylindre de palladium ne joue plus son rôle de paroi froide et le sodium va se condenser ailleurs que sur cette paroi, en particulier à la sortie inférieure du four, ce qui complique beaucoup le problème de la récupération.

On note une divergence importante, en particulier pour les faibles durées d'expériences, entre le total des poids des produits récupérés et la perte en poids mesurée.

Mais les remarques les plus importantes concernent la récupération de l'oxygène et le dosage de la solution alcaline obtenue après rinçage ; ces remarques donnent lieu aux deux sections qui suivent.

IV.23.2. — *Récupération de l'oxygène*

Les quantités d'oxygène récupérées sont à peu près les mêmes quelle que soit la durée de l'essai. Il importe d'expliquer ce phénomène.

Des essais préliminaires effectués à l'aide d'un tube-laboratoire ne comportant pas de double paroi de palladium ont permis d'observer une coloration bleu-violacé assez intense au niveau du réfrigérant à eau quelque temps après le début de l'essai. Le piège à « Vacsorb » n'étant pas alimenté en azote liquide, il en a résulté un dégagement gazeux assez important qui, après analyse, s'est révélé être de l'oxygène. Mais, au fur et à mesure du déroulement de l'essai, la coloration s'altère et le dépôt blanchit ; simultanément la quantité de gaz recueillie diminue et devient très faible. Cette constatation peut être interprétée de la façon suivante : En début d'essai, la vapeur de sodium va se condenser normalement sur les parois froides à la sortie du four ; le film de sodium métallique pulvérulent ainsi formé est très actif et fixe l'oxygène selon la réaction :

$$2\,Na + 1/2\,O_2 \longrightarrow Na_2O$$

L'oxygène se trouve donc arrêté dans sa quasi-totalité et sa récupération directe devient impossible.

Cette interprétation, qui repose sur l'hypothèse de la formation d'oxyde de sodium Na_2O, se trouve étayée par le fait qu'une corrosion du tube-laboratoire de quartz SiO_2 a été constatée dans les parties chaudes situées aux extrémités du four.

TABLEAU III

Résultats des essais E_1, E_2, E_3, E_4

	Désignation de l'essai	Poids au départ mg	Qualité de l'échantillon	Durée de l'essai mn	Durées cumulées mn	Perte en poids mg	Pertes en poids cumulées mg	CO_2 récupéré mg	CO_2 cumulé mg	O_2 récupéré mg	Na récupéré mg	Na_2O correspondant mg	Na_2O cumulé mg	CO_2 : Na_2O récupéré mg	CO_2 : Na_2O cumulé mg	Ajustement entre CO_2 : Na_2O récupéré et perte en poids mg	Pression obs. 10^{-4} mm Hg
E_1	E_{11}	9 113	Na_2CO_3	120	120	47	47	26	26	6	8	11	11	37	37	— 10	4
	E_{12}	9 066	Na_2CO_3 + Na_2O	180	300	42	89	17	43	3	11	15	26	32	69	— 10	2
	E_{13}	9 024	Na_2CO_3 + Na_2O	420	720	96	185	47	90	5	41	55	81	102	171	+ 6	1,5
E_2	E_{21}	9 121	Na_2CO_3	240	240	74	74	41	41	5	16	22	22	63	63	— 11	4
	E_{22}	9 047	Na_2CO_3 + Na_2O	420	660	105	179	51	92	5	47	63	85	114	177	+ 9	2
E_3	E_{31}	9 108	Na_2CO_3	60	60	34	34	14	14	4	$\simeq$ 0	$\simeq$ 0	$\simeq$ 0	14	14	— 20	3,5
	E_{32}	9 074	Na_2CO_3 + Na_2O	120	180	33	67	32	46	5	6	8	8	40	54	+ 7	2
	E_{33}	9 041	Na_2CO_3 + Na_2O	300	480	76	143	27	73	5	31	42	50	69	123	— 7	2
	E_{34}	8 975	Na_2CO_3 + Na_2O	240	720	34	177	13	86	4	19	25	75	38	161	— 4	1,5
E_4	E_{40}	9 129	Na_2CO_3	720	720	187	187	93	93	7	65	87	87	180	180	— 7	2

D'ailleurs, la présence d'oxyde Na_2O à l'extérieur du four a été observée par Lebeau (13), Johnston (14) et Howarth et Turner (15). Brewer (18) ayant montré que l'existence de molécules gazeuses d'oxyde de sodium était hautement improbable dans les conditions où nous opérons, la présence de ce composé semble donc pouvoir se justifier à l'aide de l'explication développée ci-dessus.

IV.23.3. — *Dosage du sodium*

Les solutions alcalines recueillies après rinçage du tube-laboratoire ont été dosées par de l'acide chlorhydrique au pHmètre. Les courbes de neutralisation représentant les variations du pH des solutions à titrer en fonction de la quantité d'acide versée, n'ont que peu ou pas présenté de déformation attestant la présence de carbonate Na_2CO_3. En effet, deux vagues caractérisent le carbonate de sodium et une seule correspond au titrage de la soude pure. Les mélanges soude-carbonate présentent trois vagues séparées par le même intervalle. Or, le dosage des solutions considérées n'a montré qu'un palier avec, dans certains cas, une très légère déformation au voisinage des pH 10 et 5. La présence de carbonate, qui n'excède pas quelques pour cent, peut se justifier à deux points de vue : Carbonatation de la solution au contact de l'air atmosphérique en cours de rinçage, fixation partielle de l'anhydride carbonique par le dépôt de sodium (adsorption (64)). En fait, la faiblesse des quantités mises en jeu jointe à l'imprécision de la méthode permettent de penser que les résultats concernant la présence de carbonate de sodium dans les solutions alcalines obtenues après rinçage ne sont pas significatifs.

Nous admettrons qu'il n'existe pas de molécules de carbonate de sodium à l'état gazeux.

IV.23.4. — *Conclusions*

A la lumière de ces premiers essais, nous sommes en mesure de dégager les conclusions suivantes :

— La présence d'oxygène, de sodium métallique et d'anhydride carbonique fournit une justification plausible de nos hypothèses de base concernant le processus de dissociation du carbonate Na_2CO_3 liquide.

— On peut admettre l'absence de carbonate à l'état de molécules gazeuses.

Toutefois, il ne semble pas que l'appareillage nous ait permis d'atteindre exactement les buts que nous nous

étions fixés. Un spectromètre de masses susceptible de fonctionner dans des conditions de température identiques à celles de nos essais pourrait apporter d'utiles renseignements complémentaires sur les hypothèses qui ont été faites.

IV.3. — ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE L'ÉTAT STATIONNAIRE

Cette étude est réalisée sur l'installation II.

IV.3.1. — Conditions d'obtention de l'état stationnaire

Trois critères peuvent être invoqués pour définir cet état à température donnée et pour une cellule considérée :

1 - La perte en poids Q_{tot} devient une fonction quasi-linéaire du temps et peut se mettre sous la forme :

$$Q_{tot} = q_{tot}\, t + \Delta Q$$

(Section II.45.4)

$q_{tot} = C^{te}$ étant le débit effusant total et ΔQ l'ordonnée à l'origine de l'asymptote à la courbe $Q_{tot} = f(t)$.

2 - Le débit effusant total q_{tot} peut être considéré comme constant à partir d'un instant caractérisé par la perte en poids totale $Q_{tot} = 3\,X(N_1)_e$ (équation [II.4544.2]) où, rappelons-le :

X désigne la masse de carbonate introduite au départ,

$(N_1)_e$ représente le titre molaire en oxyde Na_2O à l'état stationnaire.

3 - Les temps d'expériences nécessaires à l'obtention de cet état stationnaire sont ceux évalués approximativement pour des cellules de faibles diamètres d'orifices (Section II.45.3).

Remarque. — Il y a lieu d'ajouter à cela que la pression mesurée à la jauge Ionivac (planches 22 et 23) décroît au fur et à mesure du déroulement de l'essai. En effet, en tenant compte des restrictions qui ont été faites à son sujet, l'équation [II.451.4] :

$$(P_e)CO_2 \frac{N_1}{N_2} = K_1$$

dans laquelle $(P_e)CO_2$ désigne la pression d'équilibre de l'anhydride carbonique, N_1 le titre molaire en oxyde de sodium et N_2 le titre molaire en carbonate de sodium dans la phase liquide, montre que si le titre molaire N_1 est faible, ce qui est le cas au démarrage de la dissociation, la pression d'anhydride carbonique est relativement élevée. En conséquence, une quantité importante d'anhydride carbonique s'échappe par l'orifice, ce qui a pour effet d'accroître la pression à l'extérieur de la cellule. Au fur et à mesure du déroulement de l'essai, le titre molaire N_1 augmente pour atteindre asymptotiquement la valeur $(N_1)_e$. Corrélativement, la pression $(P_e)CO_2$ décroît ainsi que le débit effusant total et, finalement, la pression régnant à l'extérieur de la cellule se stabilise à une valeur constante dépendant des performances de l'installation de pompage. Il est ainsi possible d'appécier l'état stationnaire par l'intermédiaire du palier de pression observable à la jauge Ionivac (planches 22 et 23).

Parmi les trois critères précédemment énumérés en fonction desquels on peut estimer que l'état stationnaire est atteint, nous choisirons le second qui consiste à poursuivre l'essai jusqu'à ce que la perte en poids totale soit voisine de $3X(N_1)_e$, X étant la masse de carbonate pur introduite au départ et $(N_1)_e$ le titre molaire à l'état stationnaire pour l'essai considéré. Mais nous ne connaissons pas ce titre molaire $(N_1)_e$ puisque l'essai a pour but, entre autres choses, de le mesurer. Nous allons donc l'évaluer supérieurement à partir des résultats fournis par des essais précédemment effectués. Ainsi, nous procédons par récurrence en sachant que le titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$ augmente avec la température et diminue si les diamètres d'orifices des cellules utilisées croissent. Cependant, en ce qui concerne les premiers essais, nous faisons appel au troisième critère dans lequel interviennent les temps d'expériences. Ces temps d'expériences peuvent être choisis d'après les données de la planche 9.

En résumé, nous procédons comme suit : Les premiers essais utilisent des cellules de faible diamètre d'orifice et sont effectués à des températures élevées ; les durées d'expériences sont choisies *a priori* sur la planche 9. A partir des premiers résultats ainsi obtenus en particulier en ce qui concerne les titres molaires à l'état stationnaire, nous obtenons des bornes supérieures pour les titres molaires des essais suivants utilisant des cellules de plus grand diamètre d'orifice ou ayant lieu à des températures inférieures.

IV.3.2. — Observations expérimentales

Le carbonate de sodium utilisé a été analysé par spectrographie ; quelques traces très faibles de silicium Si, de magnésium Mg, calcium Ca, aluminium Al, cuivre Cu, titane Ti, ont été décelées ; celles-ci ne sauraient cependant influencer notablement le déroulement du processus d'évaporation.

IV.32.1. — *Observations relatives à la pression*

La décroissance de la pression lue à la jauge Ionivac, mentionnée dans la remarque de la Section IV.31, a été effectivement constatée pour tous les essais. L'indication lue en fin d'expérience a été notée à chaque fois (tableaux IV à VIII), ce qui permet de tracer la courbe pression-débit représentée planche 34.

IV.32.2. — *Observations relatives à l'enregistrement de la perte en poids*

IV.322.1. — *Influence des variations de pression et de débit effusant*

Nous avons déjà indiqué dans la Section III.522 que des variations de pression (dans le cas considéré, dues à la désorption rapide du silicagel) provoquaient des aberrations sensibles dans le tracé de la courbe de perte en poids enregistrée directement. D'une manière analogue, on pourrait penser que les variations importantes de pression entre le début et la fin de l'essai sont susceptibles de perturber le tracé de la courbe représentant $Q_{tot} = f(t)$. Mais le rééquilibrage du fléau ainsi que l'étalonnage de cette courbe effectués en particulier en fin d'essai lorsque la pression est devenue constante, suppriment ces perturbations.

De plus, on peut penser que l'effet de « réaction » — d'ailleurs calculable (67) — provoqué par la sortie du jet gazeux effusant, et d'importance variable avec le diamètre de l'orifice, la température et l'instant considéré, introduit une erreur systématique dans l'appréciation de la perte en poids par unité de temps q_{tot}. Il n'en est rien puisque l'étalonnage de la courbe $Q_{tot} = f(t)$ et le rééquilibrage du fléau permettent de supprimer cette erreur ; en particulier en fin d'essai puisque, dans ce cas, le débit effusant q_{tot} est devenu constant.

IV.322.2. — *Influence de la température*

Nous avons constaté qu'une évolution de la température provoquait une légère variation de poids. Ceci peut vraisemblablement être attribué à l'effet de rayonnement qui se manifeste par un échauffement partiel de l'équipage avant du fléau (dans la partie qui supporte l'échantillon à étudier (planches 22 et 26)) ; les alliages qui composent cet équipage étant à base d'aluminium, les dilatations ne sont pas négligeables et peuvent occasionner des variations de poids telles que celles qui ont été constatées. Mais comme la température est maintenue constante en cours d'essai, le rééquilibrage élimine une fois de plus ces variations parasites.

IV.322.3. — *Conclusion*

Il ressort, d'après ce qui précède, qu'il n'est pas possible d'obtenir directement par enregistrement la courbe réelle de perte en poids en fonction du temps. De plus, les vitesses de déroulement du papier imposées par l'appareil étant trop élevées, la courbe présentant un aspect en « dents de scie » et l'échelle du millivoltmètre de l'enregistreur n'étant pas linéaire, il n'est guère possible à cause de ces difficultés, d'exploiter directement la courbe obtenue ; nous nous bornons à déterminer la valeur du débit effusant instantané q_{tot} à l'état stationnaire à partir de cette courbe dont l'étalonnage est réalisé dans des conditions qui sont stables dans le temps.

IV.32.3. — *Observations relatives au phénomène d'évaporation proprement dit*

Comme dans le cas des essais E1 à 4, on constate tout d'abord la formation d'un anneau bleu violacé au niveau du réfrigérant du tube-laboratoire, anneau qui se compose de sodium métallique. Toutefois, cet anneau blanchit partiellement au bout d'un certain temps, ce qui correspond vraisemblablement à la réactivité que possède le sodium pulvérulent (64) vis-à-vis de l'oxygène, avec formation d'oxyde Na_2O (Section IV.23.2).

A débit effusant égal, le dépôt de sodium apparaît beaucoup plus rapidement pour les cellules à gros orifice d'effusion que pour celles à orifice de petit diamètre. Ceci confirme bien que le titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$ diminue lorsque le diamètre de l'orifice augmente.

Pour chaque essai, la pente de la tangente à la courbe $Q_{tot} = f(t)$ enregistrée, c'est-à-dire q_{tot}, diminue au cours du temps avec stabilisation, ce qui est en parfait accord avec l'étude théorique.

Enfin, d'une manière générale, la pression lue à la jauge se stabilise plus rapidement pour les cellules à gros orifice que pour les autres, ce qui montre que l'état stationnaire est plus rapidement atteint.

IV.3.3. — **Dépouillement des résultats** (tableaux IV à VIII)

IV.33.1. — *Remarques préliminaires*

Les graduations du millivoltmètre de l'enregistreur NSSBY METRA n'étant pas tout à fait répartieslinéairement, il y a lieu de construire l'échelle graduée correspondante.

La vitesse de déroulement du papier (60 mm/h en général), contrôlée à diverses reprises, peut être considérée comme exacte à 1 % près.

L'étalonnage à l'aide de poids marqués, valable pour un essai donné, permet de déterminer aisément la correspondance entre la perte en poids et la déviation du millivoltmètre (voie 6 de l'enregistreur). Il reste à choisir un intervalle de temps sur la courbe enregistrée (en fin d'essai) et à chercher la perte en poids correspondante ; d'où le débit effusant instantané q_{tot} en mg/mn.

En ce qui concerne la température, enregistrée sur la voie 5 de l'appareil, nous avons la possibilité d' « étaler » la plage de mesure grâce à l'application d'une contre-tension d'origine et au choix d'une sensibilité convenable (Section III.524.4). On ajoute à la valeur ainsi obtenue la quantité 0,30 mV correspondant à la correction de soudure froide pour un thermocouple platine rhodié-platine (boîte de jonction du couple thermostatée à 50 °C).

Enfin, pour déterminer le titre molaire $(N_1)_e$, nous procédons comme il est indiqué dans la Section III.6.2, en utilisant les résultats de l'étalonnage mentionné ci-dessus pour la mesure de q_{tot}.

IV.33.2. — *Calcul de la grandeur* Ω

Nous avons vu dans la Section II.45.5 que lorsque l'état stationnaire est atteint, les pressions partielles des trois

éléments mis en jeu dans la dissociation sont telles que :

P_m désignant d'une manière générale la pression au voisinage de l'orifice,

f la caractéristique cellulaire,

q_{tot} le débit effusant total,

T la température,

$$(P_m)CO_2 = 1{,}17 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot}$$

$$(P_m)Na = 1{,}69 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot}$$

$$(P_m)O_2 = 0{,}50 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot}$$

On pose :

$$\Omega = 10^{-2} \frac{\sqrt{T}}{f} q_{tot}$$

Ω étant exprimé en mg $[°K]^{1/2}$/mn. Les coefficients numériques 1,17, 1,69 et 0,50 ne sont pas sans dimension ; ils dépendent de l'aire A de la section du corps de cellule (Section II.45.5) qui est la même pour toutes la série utilisée.

Si les pressions partielles sont exprimées en atm 10^{-6} :

$$(P_m)CO_2 = 1{,}17\,\Omega \qquad [IV.332.1]$$

$$(P_m)_{Na} = 1{,}69\,\Omega \qquad [IV.332.2]$$

$$(P_m)O_2 = 0{,}50\,\Omega \qquad [IV.332.3]$$

Il suffit donc d'étudier les variations de Ω en fonction de la température, pour une cellule donnée ; ensuite, dans un diagramme à température constante, nous déterminerons l'influence de l'orifice d'effusion sur la grandeur Ω précédemment définie.

Remarque. — Le groupe d'équations ci-dessus, issu de la Section II.45.5, est valable quelle que soit la masse X de carbonate introduite au départ. Nous avons négligé le titre molaire $(N_1)_e$ devant l'unité pour simplifier les calculs ; cette hypothèse sera sous peu réellement justifiée.

En général, les tensions de vapeur saturante des corps obéissent à la loi de Clausius-Clapeyron (34) :

P_s étant la tension de vapeur saturante,

A_p et B_p des constantes dépendant du corps considéré,

T la température absolue,

$$\log P_s = A_p - \frac{B_p}{T}$$

Il est donc naturel de chercher si cette loi s'applique au cas du carbonate de sodium Na_2CO_3 fondu. Les diverses pressions partielles $(P_m)CO_2$, $(P_m)Na$, $(P_m)O_2$ étant proportionnelles à Ω précédemment défini, nous allons étudier graphiquement les variations de $\log \Omega$ en fonction de l'inverse de la température absolue T.

Chaque essai étant désigné dans l'ordre par le numéro de cellule et son rang dans les séries classées par températures croissantes, nous obtenons les résultats consignés dans les tableaux IV à VIII.

IV.33.3. — *Étude des variations de Ω avec la température*

A l'aide des résultats, nous traçons sur un graphique $\log \Omega$ en ordonnées et $\frac{10^4}{T}$ en abscisses (planche 29). Nous constatons que les points se répartissent sur un réseau de droites parallèles, chacune d'entre elles correspondant à une cellule donnée.

A_i ($i = 1, 2, 3, 4$ ou 5) étant un coefficient dépendant de la cellule,

et B_o la pente commune des droites du réseau,

Ω_i ($i = 1, 2, 3, 4$ ou 5) est tel que :

$$\log \Omega_i = A_i - \frac{B_o}{T}$$

Nous avons déterminé graphiquement les valeurs suivantes pour A_i et B_o :

Cellule	A_i	B_o
$\varnothing_1$	12,88	14 400
$\varnothing_2$	12,80	14 400
$\varnothing_3$	12,65	14 400
$\varnothing_4$	12,52	14 400
$\varnothing_5$	12,38	14 400

IV.33.4. — *Calcul du titre molaire $(N_1)_e$. Étude de ses variations avec la température*

Dans la Section III.12, nous avons indiqué quelle était la marche à suivre pour déterminer le titre molaire $(N_1)_e$:

$$(N_1)_e = 2{,}41 \frac{\Delta x}{x_1 + x_2 + \Delta x}$$

Δx représente, rappelons-le, l'accroissement de poids de l'échantillon après déplacement de l'équilibre sous l'effet d'une pression suffisante d'anhydride carbonique (Section III.6), et :

$$x_1 + x_2 + \Delta x$$

le poids total de l'échantillon en fin d'expérience qui correspond à du carbonate de sodium pur.

Dans les tableaux IV à VIII, les diverses valeurs mises en jeu ont été consignées ainsi que les titres molaires correspondants.

Reportons-nous maintenant à la première équation d'équilibre [II.451.4] dans laquelle on a négligé $(N_1)_e$ devant l'unité :

$$(P_e)CO_2 (N_1)_e = K_1$$

Nous avons vu que $\log \Omega$, donc $\log PCO_2$ (équation [IV.332.1]) ainsi que $\log K_1$ sont des fonctions

TABLEAU IV

Cellule $\varnothing_1$ $f = 0{,}0039$

Désignation Essai	Température Θ °C	Température T °K	Débit effusant q_{tot} mg mn	Ω mg. °K$^{1/2}$ mn	Accroissement de poids Δp mg	Poids de l'échantillon en fin d'essai mg	Titre molaire N_{Na_2O}	$\frac{10^4}{T}$ °K^{-1}	Pression observée à la jauge mm Hg
$\varnothing$ 101	864	1 137	0,02	1,8	15	8 064	$4{,}5.10^{-3}$	8,795	$3{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 102	882	1 155	0,03	2,6	18	7 922	$5{,}4.10^{-3}$	8,658	$5{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 103	883	1 156	0,03	2,6	17	7,811	$5{,}4.10^{-3}$	8,650	5.10^{-6}
$\varnothing$ 104	888	1 161	0,03	2,9	16	7 513	$5{,}3.10^{-3}$	8,613	$5{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 105	908	1 181	0,06	4,8	19	7 407	$6{,}3.10^{-3}$	8,467	6.10^{-6}
$\varnothing$ 106	913	1 186	0,07	5,9	22	7 720	7.10^{-3}	8,432	9.10^{-6}
$\varnothing$ 107	920	1 193	0,07	6,1	25	8 606	7.10^{-3}	8,382	$9{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 108	928	1 201	0,09	7,5	27	8 783	$7{,}4.10^{-3}$	8,326	$1{,}2.10^{-5}$
$\varnothing$ 109	928	1 201	0,09	7,8	26	8 660	$7{,}2.10^{-3}$	8,326	1.10^{-5}
$\varnothing$ 110	929	1 202	0,09	8,3	26	8 481	$7{,}3.10^{-3}$	8,320	9.10^{-6}
$\varnothing$ 111	931	1 204	0,09	8,3	23	7 613	$7{,}1.10^{-3}$	8,306	$9{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 112	936	1 209	0,10	8,7	25	7 619	$7{,}9.10^{-3}$	8,271	$1{,}2.10^{-5}$
$\varnothing$ 113	942	1 215	0,13	11	29	8 523	$8{,}3.10^{-3}$	8,230	$1{,}7.10^{-5}$
$\varnothing$ 114	943	1 216	0,13	11	27	8 410	$7{,}8.10^{-3}$	8,224	$1{,}8.10^{-5}$
$\varnothing$ 115	945	1 218	0,13	12	24	7 439	$7{,}7.10^{-3}$	8,210	$1{,}1.10^{-5}$
$\varnothing$ 116	953	1 226	0,17	15	29	8 314	$8{,}5.10^{-3}$	8,157	$1{,}9.10^{-5}$
$\varnothing$ 117	954	1 227	0,16	14	27	7 508	$8{,}6.10^{-3}$	8,150	$1{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 118	954	1 227	0,16	14	26	7 293	$8{,}7.10^{-3}$	8,150	$1{,}3.10^{-5}$
$\varnothing$ 119	976	1 249	0,25	23	31	8 156	$9{,}2.10^{-3}$	8,006	$1{,}6.10^{-5}$
$\varnothing$ 120	977	1 250	0,24	22	34	8 211	$9{,}9.10^{-3}$	8,000	$2{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 121	978	1 251	0,27	24	32	8 009	$9{,}7.10^{-3}$	7,993	$2{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 122	989	1 262	0,31	28	31	7 310	$10{,}1.10^{-3}$	7,924	3.10^{-5}
$\varnothing$ 123	1 000	1 273	0,41	37	32	7 101	11.10^{-3}	7,855	$4{,}5.10^{-5}$

TABLEAU V

Cellule $\varnothing_2$ $f = 0{,}0117$

Désignation Essai	Température Θ °C	Température T °K	Débit effusant q_{tot} mg/mn	Ω mg.°K½/mn	Accroissement de poids Δx mg	Poids de l'échantillon en fin d'essai mg	Titre molaire $(N_1)_e$	10^4 / T °K⁻¹	Pression observée à la jauge mn Hg
$\varnothing$ 201	860	1 133	0,05	1,4	15	8 977	$4{,}0.10^{-3}$	8,826	$4{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 202	864	1 137	0,05	1,4	15	8 606	$4{,}3.10^{-3}$	8,795	5.10^{-6}
$\varnothing$ 203	868	1 141	0,05	1,6	16	8 525	$4{,}6.10^{-3}$	8,764	4.10^{-6}
$\varnothing$ 204	873	1 146	0,06	1,7	17	8 870	$4{,}7.10^{-3}$	8,726	$7{,}5.10^{-6}$
$\varnothing$ 205	882	1 155	0,08	2,3	18	8 780	$5{,}1.10^{-3}$	8,658	7.10^{-6}
$\varnothing$ 206	884	1 157	0,09	2,6	17	8 658	$4{,}6.10^{-3}$	8,643	9.10^{-6}
$\varnothing$ 207	892	1 165	0,09	2,8	19	8 785	$5{,}3.10^{-3}$	8,584	6.10^{-6}
$\varnothing$ 208	899	1 172	0,11	3,2	20	8 400	$5{,}8.10^{-3}$	8,532	$1{,}7.10^{-5}$
$\varnothing$ 209	899	1 172	0,11	3,4	20	8 213	$6{,}0.10^{-3}$	8,532	$1{,}3.10^{-5}$
$\varnothing$ 210	920	1 193	0,17	5,1	23	8 513	$6{,}4.10^{-3}$	8,382	8.10^{-6}
$\varnothing$ 211	921	1 194	0,20	6,0	22	8 006	$6{,}5.10^{-3}$	8,375	7.10^{-6}
$\varnothing$ 212	933	1 206	0,25	7,6	23	8 643	$6{,}5.10^{-3}$	8,292	$1{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 213	935	1 208	0,25	7,4	23	7 902	$6{,}9.10^{-3}$	8,278	$1{,}9.10^{-5}$
$\varnothing$ 214	940	1 213	0,29	8,5	24	7 892	$7{,}3.10^{-3}$	8,244	$3{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 215	943	1 216	0,33	9,9	25	8 318	$7{,}2.10^{-3}$	8,244	$2{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 216	948	1 221	0,34	10,3	25	7 773	$7{,}7.10^{-3}$	8,190	$3{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 217	956	1 229	0,39	12	30	8 522	$8{,}5.10^{-3}$	8,137	$3{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 218	970	1 243	0,56	17	30	7 788	$9{,}2.10^{-3}$	8,045	$5{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 219	980	1 253	0,66	20	29	7 634	$9{,}2.10^{-3}$	7,981	6.10^{-5}
$\varnothing$ 220	993	1 266	0,90	27	34	8 398	$9{,}8.10^{-3}$	7,899	$7{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 221	998	1 271	1,00	31	32	7 597	$10{,}3.10^{-3}$	7,867	$5{,}5.10^{-5}$
$\varnothing$ 222	1 006	1 279	1,11	34	38	8 221	$11{,}1.10^{-3}$	7,819	7.10^{-5}
$\varnothing$ 223	1 014	1 287	1,32	41	35	7 482	$11{,}3.10^{-3}$	7,770	6.10^{-5}
$\varnothing$ 224	1 019	1 292	1,50	46	36	7 241	12.10^{-3}	7,740	$1{,}3.10^{-5}$

TABLEAU VI

Cellule $\varnothing_3$ $f = 0{,}0346$

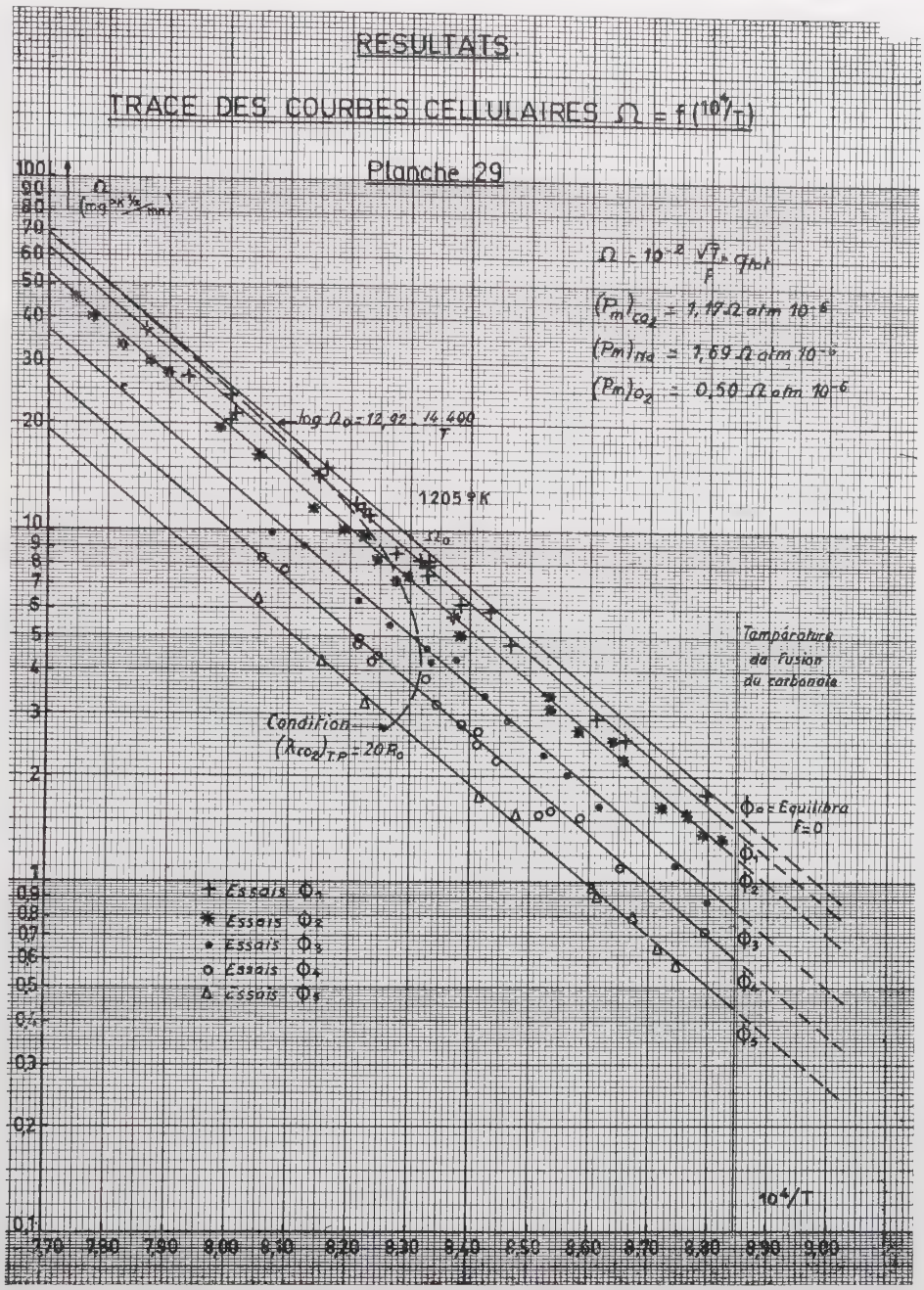
Désignation Essai	Température Θ °C	Température T °K	Débit effusant q_{tot} mg/mn	Ω mg.°K½/mn	Accroissement de poids Δx mg	Poids de l'échantillon en fin d'essai mg	Titre molaire $(N_1)_e$	10^4 / T K^{-1}	Pression observée à la jauge mn Hg
∅ 301	863	1 136	0,09	0,91	14	9 012	$3{,}7.10^{-3}$	8,803	$5{,}5.10^{-6}$
∅ 302	870	1 143	0,12	1,1	14	8 381	$4{,}1.10^{-3}$	8,749	$1{,}4.10^{-5}$
∅ 303	888	1 161	0,17	1,7	15	8 310	$4{,}3.10^{-3}$	8,613	$1{,}7.10^{-5}$
∅ 304	895	1 168	0,20	2,0	16	8 837	$4{,}5.10^{-3}$	8,562	$1{,}6.10^{-5}$
∅ 305	901	1 174	0,24	2,3	18	8 954	$4{,}7.10^{-3}$	8,518	$3{,}5.10^{-5}$
∅ 306	909	1 182	0,30	2,9	18	8 104	$5{,}4.10^{-3}$	8,460	2.10^{-5}
∅ 307	914	1 187	0,35	3,5	20	8 796	$5{,}5.10^{-3}$	8,425	$2{,}5.10^{-5}$
∅ 308	921	1 194	0,43	4,3	18	8 708	$5{,}0.10^{-3}$	8,375	$3{,}5.10^{-5}$
∅ 309	927	1 200	0,43	4,3	19	7 824	$5{,}9.10^{-3}$	8,333	$3{,}5.10^{-5}$
∅ 310	928	1 201	0,46	4,6	18	7 815	$5{,}4.10^{-3}$	8,327	5.10^{-5}
∅ 311	937	1 210	0,55	5,5	21	8 577	$5{,}9.10^{-3}$	8,264	6.10^{-5}
∅ 312	944	1 217	0,63	6,4	19	7 656	$6{,}1.10^{-3}$	8,217	$3{,}5.10^{-5}$
∅ 313	958	1 231	0,90	9,1	25	8 440	$7{,}2.10^{-3}$	8,123	$5{,}5.10^{-5}$
∅ 314	967	1 240	0,98	10,0	24	7 663	$7{,}4.10^{-3}$	8,065	4.10^{-5}
∅ 315	1 006	1 279	2,51	26	30	8 302	$8{,}8.10^{-3}$	7,819	$1{,}1.10^{-5}$

Cellule $\varnothing_4$ — TABLEAU VII — $f = 0{,}0608$

Désignation Essai	Température Θ °C	Température T °K	Débit effusant q_{tot} mg/mn	Ω mg.°K½/mn	Accroissement de poids Δx mg	Poids de l'échantillon en fin d'essai mg	Titre molaire (N_1)	$10^4/T$ °K⁻¹	Pression observée à la jauge mn Hg
∅ 401	858	1 131	0,12	0,66	12	9 002	$3{,}2.10^{-3}$	8,842	$1{,}1.10^{-5}$
∅ 402	864	1 137	0,13	0,73	12	8 892	$3{,}2.10^{-3}$	8,795	1.10^{-5}
∅ 403	883	1 156	0,20	1,1	15	8 805	4.10^{-3}	8,650	$2{,}5.10^{-5}$
∅ 404	892	1 165	0,28	1,6	17	9 008	$4{,}5.10^{-3}$	8,583	$2{,}5.10^{-5}$
∅ 405	899	1 172	0,29	1,6	16	8 687	$4{,}5.10^{-3}$	8,532	$1{,}7.10^{-5}$
∅ 406	902	1 175	0,29	1,6	17	8 854	$4{,}6.10^{-3}$	8,511	3.10^{-5}
∅ 407	911	1 184	0,40	2,3	16	8 570	$4{,}4.10^{-3}$	8,446	$3{,}5.10^{-5}$
∅ 408	916	1 189	0,43	2,4	19	8 761	$5{,}1.10^{-3}$	8,410	4.10^{-5}
∅ 409	916	1 189	0,48	2,7	17	8,474	$4{,}8.10^{-3}$	8,410	5.10^{-5}
∅ 410	920	1 193	0,50	2,9	18	8 373	$5{,}1.10^{-3}$	8,382	4.10^{-5}
∅ 411	925	1 198	0,56	3,2	19	8 660	$5{,}3.10^{-3}$	8,347	4.10^{-5}
∅ 412	928	1 201	0,68	3,9	18	8 248	$5{,}2.10^{-3}$	8,326	$3{,}5.10^{-5}$
∅ 413	940	1 213	0,78	4,5	21	8 275	$6{,}0.10^{-3}$	8,244	$4{,}5.10^{-5}$
∅ 414	941	1 214	0,76	4,3	20	8 163	$5{,}9.10^{-3}$	8,237	$5{,}5.10^{-5}$
∅ 415	945	1 218	0,83	4,8	19	8 007	$5{,}6.10^{-3}$	8,210	6.10^{-5}
∅ 416	945	1 218	0,86	4,9	20	7 879	$6{,}2.10^{-3}$	8,210	$6{,}5.10^{-5}$
∅ 417	964	1 237	1,36	7,9	21	7 712	$6{,}6.10^{-3}$	8,084	6.10^{-5}
∅ 418	970	1 243	1,48	8,6	23	8 133	$6{,}9.10^{-3}$	8,045	9.10^{-5}

Cellule $\varnothing_5$ — TABLEAU VIII — $f = 0{,}0974$

Désignation Essai	Température Θ °C	Température T °K	Débit effusant q_{tot} mg/mn	Ω mg.°K½/mn	Accroissement de poids Δx mg	Poids de l'échantillon en fin d'essai mg	Titre molaire $(N_1)_e$	$10^4/T$ °K⁻¹	Pression observée à la jauge mn Hg
∅ 501	870	1 143	0,17	0,59	12	9 013	$3{,}2.10^{-3}$	8,749	9.10^{-6}
∅ 502	874	1 147	0,19	0,65	12	8 951	$3{,}2.10^{-3}$	8,718	1.10^{-5}
∅ 503	880	1 153	0,23	0,81	11	8 488	$3{,}2.10^{-3}$	8,673	7.10^{-6}
∅ 504	888	1 161	0,26	0,92	11	8 324	$3{,}1.10^{-3}$	8,613	2.10^{-5}
∅ 505	889	1 162	0,28	0,97	11	8 830	$3{,}1.10^{-3}$	8,606	3.10^{-5}
∅ 506	907	1 180	0,44	1,6	14	8 717	$3{,}9.10^{-3}$	8,475	$4{,}5.10^{-5}$
∅ 507	915	1 188	0,50	1,8	14	8 195	$4{,}2.10^{-3}$	8,417	$4{,}5.10^{-5}$
∅ 508	943	1 216	0,90	3,2	18	8 604	$5{,}1.10^{-3}$	8,224	$6{,}5.10^{-5}$
∅ 509	954	1 227	1,20	4,3	20	8 510	$5{,}7.10^{-3}$	8,150	$6{,}5.10^{-5}$
∅ 510	970	1 243	1,81	6,6	20	8 407	$5{,}9.10^{-3}$	8,045	$1{,}1.10^{-5}$



linéaires de $\frac{1}{T}$. Il est donc logique, pour étudier les variations de $(N_1)_e$ avec la température, de tracer un diagramme dans lequel log $(N_1)_e$ est porté en ordonnées et $\frac{10^4}{T}$ en abscisses.

Sur la planche 30, nous constatons une fois encore que les points expérimentaux se répartissent sur un réseau de droites parallèles.

A'_i ($i = 1, 2, 3, 4$ ou 5) étant un coefficient dépendant de la cellule,

et B'_o la pente commune aux droites du réseau, $[(N_1)_e]_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$ ou 5) est tel que :

$$\log [(N_1)_e]_i = A'_i - \frac{B'_o}{T}$$

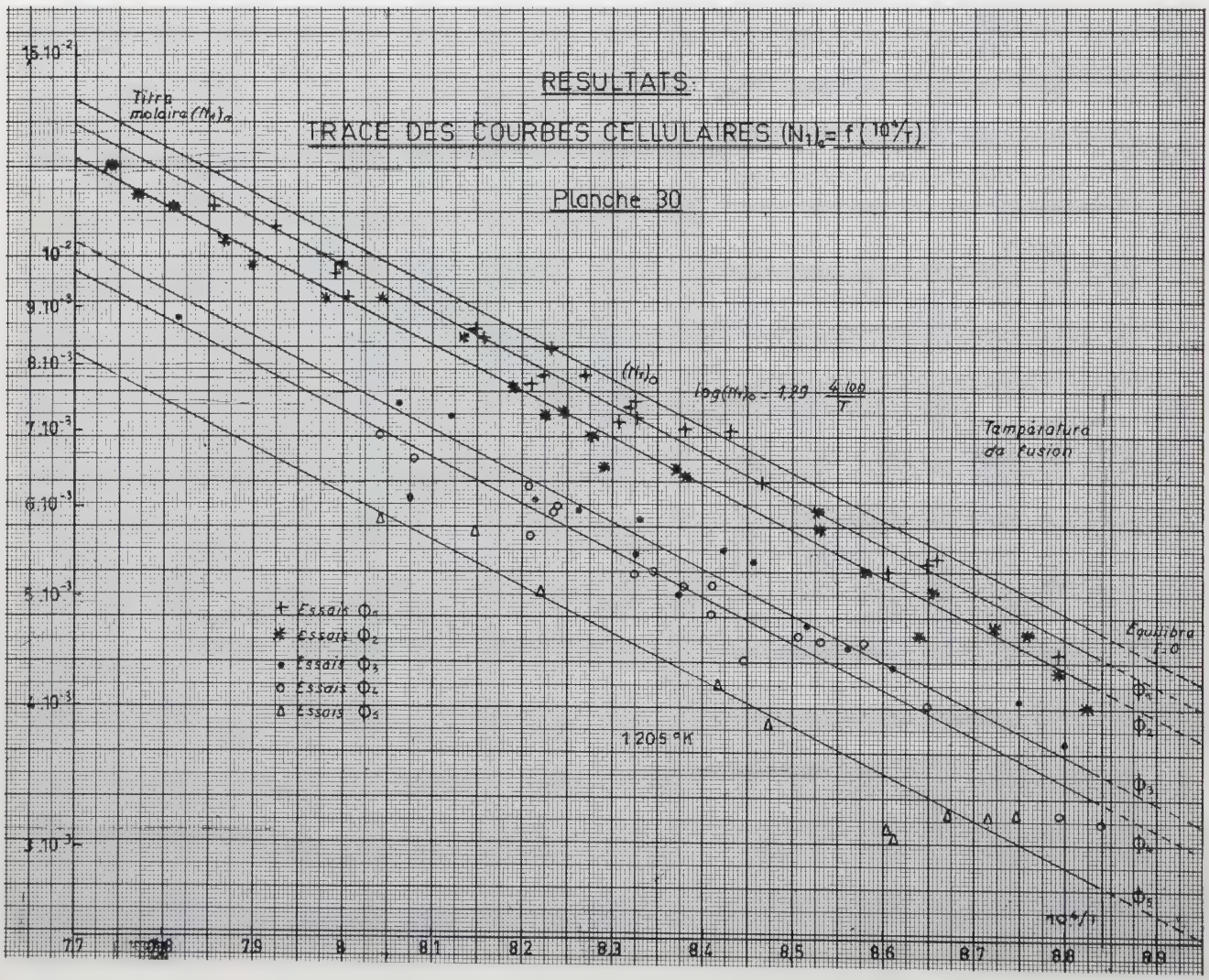
Nous avons déterminé graphiquement les valeurs suivantes pour A'_i et B'_o :

Cellule	A'_i	B'_o
C_1	1,27	4 100
C_2	1,25	4 100
C_3	1,17	4 100
C_4	1,14	4 100
C_5	1,07	4 100

Nous remarquons, à la suite de ces résultats, que pour une partie importante du domaine de températures considéré, le titre molaire $(N_1)_e$ est inférieur à 1 % ce qui, d'une part, rend plausible l'hypothèse de base selon laquelle l'oxyde de sodium Na_2O est soluble dans le carbonate Na_2CO_3 liquide (69) et, d'autre part, confirme la précision des équations simplifiées dans lesquelles $(N_1)_e$ est négligé devant l'unité. De plus, nous justifions l'hypothèse $(\alpha)CO_2 < (\alpha)Na$, $(\alpha)CO_2$ et $(\alpha)Na$ étant les coefficients d'évaporation respectivement de l'anhydride carbonique CO_2 et du sodium (ou de l'oxygène) ; en effet, nous constatons que le titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$ augmente lorsque la caractéristique cellulaire f diminue (Section II.45.2).

IV.33.5. — *Étude isotherme. Recherche de l'équilibre extrapolé* (f = o)

Remarque préliminaire. — Ayant constaté le parallélisme des droites des deux réseaux de courbes cellulaires (Ω et $(N_1)_e$), il suffit de faire l'étude à une seule température (dans le cas présent 932 °C, c'est-à-dire 1 205 °K), les résultats de cette étude étant facilement applicables à toute température par une simple homothétie de rapport convenable.



IV.335.1. — *Étude isotherme de* Ω *en fonction de* f

La caractéristique cellulaire $f = W_o \frac{B}{A}$ définie dans la Section II.44.2 et calculée pour chaque cellule dans la Section III.3.3, est un nombre sans dimension, spécifique de l'orifice d'effusion puisque les corps des 5 cellules sont identiques. Nous allons donc étudier Ω en fonction de f.

L'équation simplifiée [II.442.9]

$$P_e = P_m \left(1 + \frac{f}{\alpha}\right)$$

dans laquelle, rappelons-le :

P_e est la pression d'équilibre,

P_m la pression à l'intérieur de la cellule de caractéristique f,

et α le coefficient d'évaporation défini dans la Section II.42.2,

peut se mettre sous la forme :

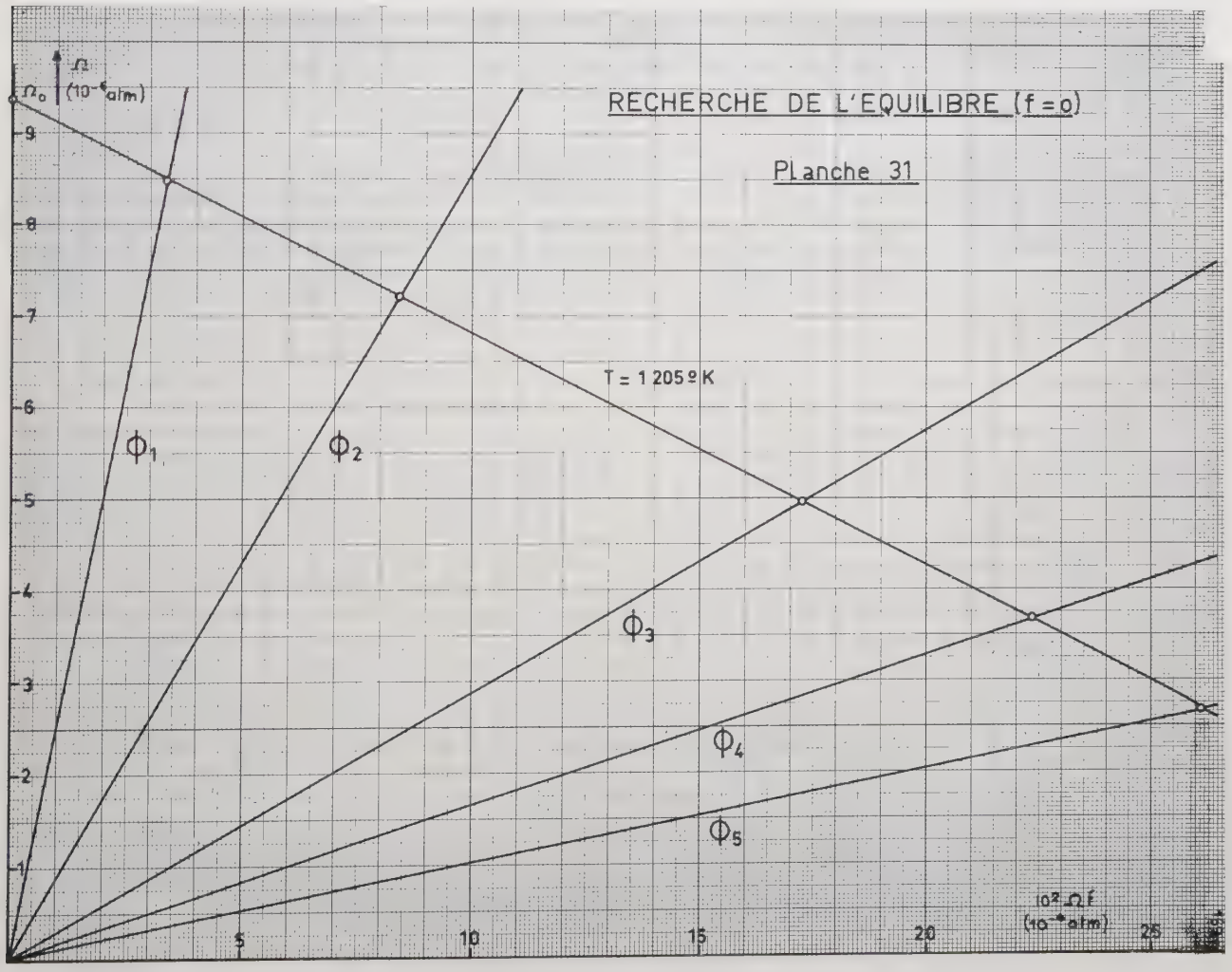
$$P_m = P_e - \frac{P_m f}{\alpha}$$

Il est ainsi aisé, connaissant plusieurs couples de valeurs (P_m, f), de tracer la droite représentative de cette équation, à condition toutefois de porter P_m en ordonnées et $P_m f$ en abscisses.

De telle sorte que l'ordonnée à l'origine de cette droite donne la pression d'équilibre P_e, et sa pente $-\left(\frac{1}{\alpha}\right)$, le coefficient d'évaporation α.

Comme les pressions partielles $(P_m)CO_2$, $(P_m)Na$ et $(P_m)O_2$ sont proportionnelles à Ω, nous allons, d'une manière analogue, représenter les points obtenus sur les différentes courbes cellulaires de la planche 29, dans le système de coordonnées Ωf — Ω. Cette méthode d'étude isotherme a d'ailleurs été utilisée par Motzfeldt (17) mais pas rigoureusement sous cette forme.

Nous connaissons les caractéristiques f pour toutes les cellules (planche 12). Sur le graphique de la planche 31, les



droites issues de l'origine sont les droites à $f = C^{te}$ correspondant à chaque cellule ; il est simple, à partir des différentes valeurs Ω_i de Ω prises à 1 205 °K planche 29, d'obtenir les points du diagramme $\Omega f - \Omega$.

Nous constatons que les 5 points considérés sont en ligne droite. Ce fait important peut se traduire par l'équation suivante :

Ω_0 étant l'ordonnée à l'origine et $\left(-\frac{1}{\alpha_0}\right)$ la pente de cette droite :

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{\Omega f}{\alpha_0} \qquad [IV.3351.1]$$

La grandeur Ω_0 ainsi définie est la valeur extrapolée de Ω pour $f = 0$; nous allons donc pouvoir aisément connaître les pressions partielles pour cet équilibre extrapolé, des différents corps mis en jeu : anhydride carbonique CO_2, sodium Na, oxygène O_2.

Lorsque la température varie, le lieu de Ω_0 dans le diagramme de la planche 29 est une droite parallèle aux cinq autres ; son équation obtenue graphiquement est la suivante :

$$\log \Omega_0 = 12{,}92 - \frac{14\,400}{T}$$

On calcule $(P_o)CO_2$, $(P_o)Na$, $(P_o)O_2$ à partir des équations [IV.332.1 à 3] :

$$(P_o)CO_2 = 1{,}17\,\Omega_0$$
$$(P_o)Na = 1{,}69\,\Omega_0$$
$$(P_o)O_2 = 0{,}50\,\Omega_0$$

d'où :

$$\log (P_o)CO_2 = 6{,}98 - \frac{14\,400}{T} \qquad [IV.3351.2]$$

$$\log (P_o)Na = 7{,}14 - \frac{14\,400}{T} \qquad [IV.3351.3]$$

$$\log (P_o)O_2 = 6{,}62 - \frac{14\,400}{T} \qquad [IV.3351.4]$$

Dans les trois dernières relations, les pressions sont exprimées en atm. et la température en °K.

IV.335.2. — *Étude isotherme de* $(N_1)_e$ *en fonction de* f

Nous allons utiliser pour le titre molaire $(N_1)_e$ la même méthode que pour Ω, c'est-à-dire tracer un diagramme isotherme en coordonnées $(N_1)_e f - (N_1)_e$ (planche 32).

Nous retrouvons les droites issues de l'origine à $f = C^{te}$. D'une manière analogue, nous reportons les valeurs de $(N_1)_e$ obtenues sur le réseau de la planche 30. Mais cette fois nous constatons que les points obtenus planche 32 ne sont pas en ligne droite. Nous pouvons d'ailleurs tracer la courbe sur laquelle ces points se trouvent répartis. La valeur $(N_1)_o$ du titre molaire pour $f = 0$ est facilement extrapolable puisque, pour de faibles valeurs de f, les points se trouvent assez rapprochés.

Lorsque la température varie, le lieu du titre molaire à l'équilibre extrapolé $(N_1)_o$ dans le graphique de la planche 30 est une droite parallèle aux cinq autres ; son équation, obtenue graphiquement, est la suivante :

$$\log (N_1)_o = 1{,}29 - \frac{4\,100}{T} \qquad [IV.3352.1$$

IV.3.4. — Exploitation des résultats expérimentaux

IV.34.1. — *Calcul des constantes d'équilibre* K_1 *et* K_2

A partir des équations [II.451.4] et [II.451.5], la première étant écrite sous forme simplifiée en négligeant le titre molaire $(N_1)_o$ devant l'unité :

$$(P_o)CO_2\,(N_1)_o = K_1$$
$$\frac{[(P_o)Na]^2\sqrt{(P_o)O_2}}{(N_1)_o} = K_2$$

nous allons pouvoir calculer K_1 et K_2 en tenant compte des équations précédemment établies [IV.3351.2 à 4] et [IV.3352.1] :

Tous calculs faits :

$$\log K_1 = 8{,}27 - \frac{18\,500}{T}$$

$$\log K_2 = 16{,}30 - \frac{31\,900}{T}$$

Nous traçons les droites représentatives de ces fonctions sur les planches 37 et 38, de manière à pouvoir comparer les valeurs obtenues avec celles de la littérature. Dans le domaine de températures considéré, nous constatons que les droites représentatives de $\log K_1$ et $\log K_2$ sont situées dans les intervalles définis par Motzfeldt (17).

IV.34.2. — *Calcul des coefficients d'évaporation* $(\alpha)CO_2$ *et* $(\alpha)Na$

Revenons aux équations [II.451.1 à 3] ; d'une manière générale, P_e désignant les pressions d'équilibre et P_m les pressions partielles au sein de la cellule (au voisinage de l'orifice) :

$$(P_e)CO_2 = (P_m)CO_2\left(1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}\right)$$

$$(P_e)Na = (P_m)Na\left(1 + \frac{f}{(\alpha)Na}\right)$$

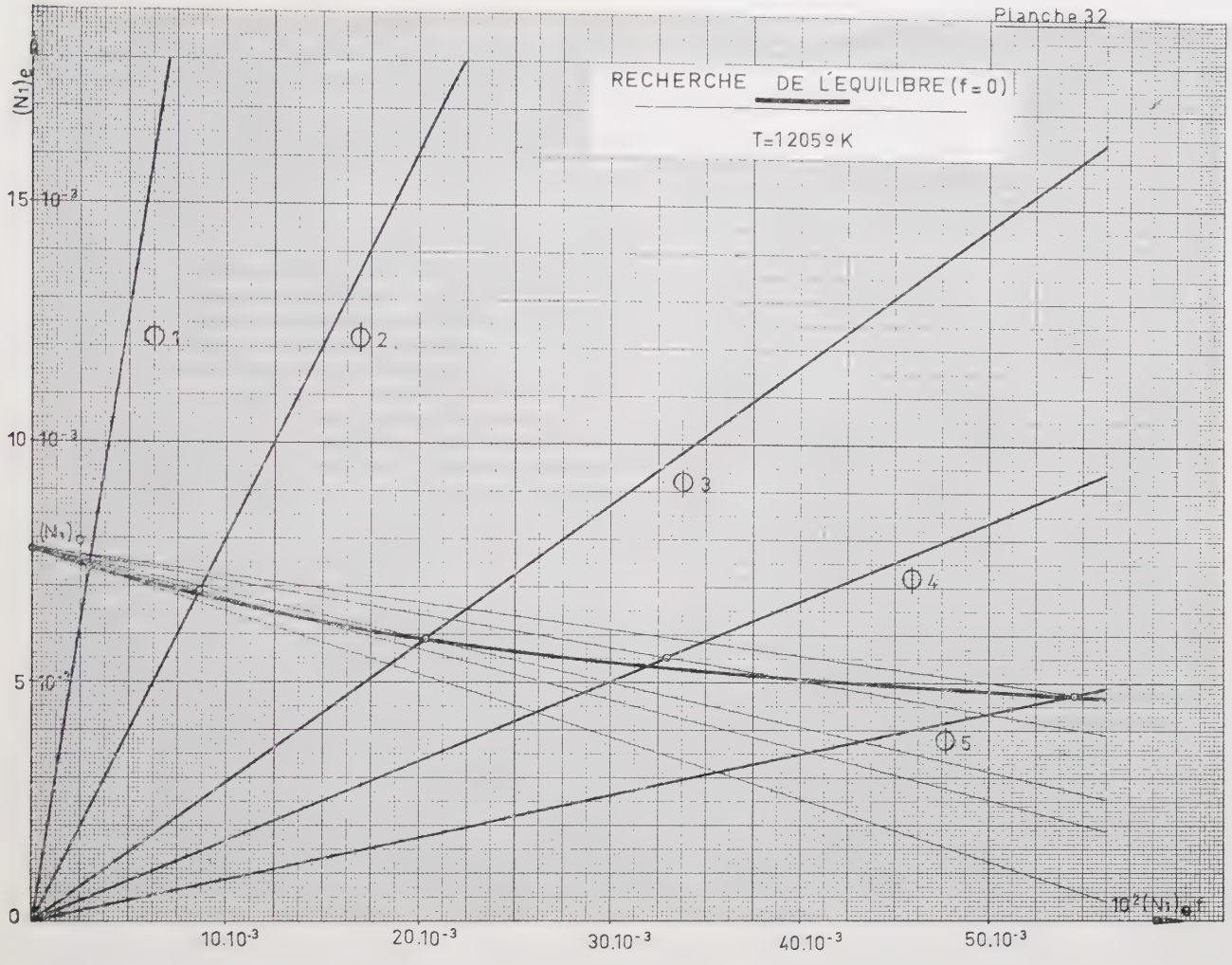
$$(P_e)O_2 = (P_m)O_2\left(1 + \frac{f}{(\alpha)Na}\right)$$

puisque :

$$(\alpha)O_2 = (\alpha)Na \qquad \text{(Section II.45.1)}$$

Par ailleurs, d'après les équations d'équilibre [II.451.4 et 9] :

$$(P_e)CO_2\,(N_1)_e = K_1$$



(on néglige $(N_1)_e$ devant l'unité), et

$$\frac{[(P_e)Na]^{5/2}}{(N_1)_e} = 1{,}84\ K_2$$

Or, en appliquant les deux équations ci-dessus à l'équilibre extrapolé :

$$(P_o)CO_2\ (N_1)_o = K_1$$

$$\frac{[(P_o)Na]^{5/2}}{(N_1)_o} = 1{,}84\ K_2$$

ce qui donne :

$$(P_o)CO_2\ (N_1)_o = (P_e)CO_2\ (N_1)_e \qquad [IV.342.1]$$

$$\frac{[(P_o)Na]^{5/2}}{(N_1)_o} = \frac{[(P_e)Na]^{5/2}}{(N_1)_e} \qquad [IV.342.2]$$

A partir de l'équation expérimentale [IV.3351.1] :

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{\Omega f}{\alpha_0}$$

nous obtenons :

$$(P_o)CO_2 = (P_m)CO_2\left[1 + \frac{f}{\alpha_0}\right] \qquad [IV.342.3]$$

$$(P_o)Na = (P_m)Na\left[1 + \frac{f}{\alpha_0}\right] \qquad [IV.342.4]$$

En remplaçant $(P_o)CO_2$ et $(P_e)CO_2$ par leur expression dans l'équation [IV.342.1], il vient :

$$(N_1)_o\left[1 + \frac{f}{\alpha_0}\right] = (N_1)_e\left[1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}\right]$$

c'est-à-dire :

$$\frac{(N_1)_o}{(N_1)_e} = \frac{1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}}{1 + \dfrac{f}{\alpha_0}} \qquad [IV.342.5]$$

En procédant de même avec les pressions de sodium, on aboutit à l'équation :

$$\frac{(N_1)_o}{(N_1)_e} = \left[\frac{1 + \dfrac{f}{\alpha_0}}{1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}}\right]^{5/2} \qquad [IV.342.6]$$

α_0 est déterminé graphiquement (planche 31) :

$$\alpha_0 = 0{,}039$$

A partir des diverses valeurs du rapport $\frac{(N_1)_o}{(N_1)_e}$ (planche 30) nous pouvons calculer $(\alpha)CO_2$ et $(\alpha)Na$. D'où le tableau suivant :

Cellule	f	$1+\frac{f}{\alpha_0}$	$\frac{(N_1)_o}{(N_1)_e}$	$1+\frac{f}{(\alpha)CO_2}$	$1+\frac{f}{(\alpha)Na}$	$(\alpha)CO_2$	$(\alpha)Na$
$\varnothing_1$	0,0039	1,101	1,052	1,158	1,079	0,025	0,050
$\varnothing_2$	0,0117	1,300	1,123	1,460	1,211	0,025	0,048
$\varnothing_3$	0,0346	1,887	1,329	2,508	1,684	0,023	0,050
$\varnothing_4$	0,0608	2,558	1,405	3,594	2,233	0,023	0,049
$\varnothing_5$	0,0974	3,497	1,569	5,487	2,920	0,022	0,051

A l'issue des calculs précédents, nous pouvons admettre en moyenne :

$$(\alpha)CO_2 = 0{,}024$$

$$(\alpha)Na = 0{,}050$$

Le coefficient d'évaporation du sodium et de l'oxygène $(\alpha)Na = (\alpha)O_2$ est assez nettement supérieur à celui de l'anhydride carbonique, ce qui est en parfait accord avec l'étude théorique.

Cependant, il importe de mentionner que Motzfeldt (17) avait trouvé au cours de ses résultats la valeur 0,018 représentant le coefficient d'évaporation commun à l'ensemble des trois gaz (anhydride carbonique CO_2, sodium Na, oxygène O_2) ; il aboutissait d'ailleurs à une incompatibilité dans ses équations, incompatibilité qu'il n'a pu réussir à expliquer. L'introduction d'un paramètre supplémentaire dans notre étude ($(\alpha)Na$ et $(\alpha)CO_2$ au lieu d'un seul coefficient d'évaporation commun à l'ensemble des trois éléments) correspond physiquement à séparer le phénomène d'évaporation en deux parties : l'une concernant l'anhydride carbonique CO_2 et l'autre l'oxyde de sodium Na_2O. Nos équations sont compatibles et conduisent à la solution exprimée ci-dessus.

Toutefois, comme il semble difficile de dissocier le comportement de l'oxygène et celui du sodium, une indétermination sur les coefficients d'évaporation propres à chacun de ces deux gaz subsiste, bien que la connaissance de ces valeurs ne présente guère d'intérêt.

IV.3.5. — **Conditions de validité de la méthode**

La méthode d'effusion utilisée au cours de cette étude repose sur les deux hypothèses suivantes :

— Le régime d'écoulement à travers l'orifice d'effusion est du type « moléculaire » (écoulement de Knudsen).

— La pression à l'extérieur de la cellule est négligeable devant la pression à l'intérieur.

IV.35.1. — *Condition d'écoulement « moléculaire »*

Pour qu'il y ait un écoulement du type « moléculaire », il est nécessaire que le nombre de chocs intermoléculaires soit négligeable devant le nombre de chocs des molécules sur les parois du conduit d'effusion. D'après Estermann (46), il suffit pour cela que le libre parcours moyen du gaz effusant soit au moins égal au diamètre de l'orifice d'effusion. Whitman (54), Kennard (41) et Dushman (42) préconisent une condition plus sévère : le libre parcours moyen doit être au moins égal à dix fois le diamètre de l'orifice d'effusion. Nous adopterons cette dernière condition qui va nous permettre de fixer les températures-limites au-delà desquelles l'écoulement n'est plus du type « moléculaire ».

Les trois espèces gazeuses : anhydride carbonique CO_2, sodium Na, oxygène O_2, sont supposées effuser indépendamment. Il est donc nécessaire de les considérer séparément au point de vue de la condition imposée.

Soient $(\lambda)CO_2$, $(\lambda)Na$, et $(\lambda)O_2$ les libres parcours moyens de l'anhydride carbonique, du sodium gazeux et de l'oxygène à la température T et sous la pression P.

Le libre parcours moyen λ en général, s'exprime en fonction du volume molaire V et du diamètre moléculaire σ.

Si N_o est le nombre d'Avogadro, la formule de Maxwell (43) s'écrit :

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2}\ \pi\sigma^2 N_0}$$

Introduisons la pression P et la constante de Mariotte R :

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\ \pi P\sigma^2 N_o}$$

Dans les conditions normales (0 °C, 1 atm), le libre parcours moyen est égal à λ_0. Donc, si P est exprimé en atm :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{T}{273}\,\frac{1}{P} \qquad [IV.351.1]$$

Nous avons vu que les pressions partielles au voisinage de l'orifice sont respectivement (équations [IV.332.1 à 3]).

Les pressions sont exprimées en atm.
$$\begin{cases} (P_m)CO_2 = 1{,}17.10^{-6}\,\Omega \\ (P_m)Na = 1{,}69.10^{-6}\,\Omega \\ (P_m)O_2 = 0{,}50.10^{-6}\,\Omega \end{cases}$$

D'après ce qui précède :

$$(\lambda)CO_2 = (\lambda_0)CO_2\ \frac{1}{1{,}17.10^{-6}\,\Omega}\ \frac{T}{273}$$

$$(\lambda)Na = (\lambda_0)Na\ \frac{1}{1{,}69.10^{-6}\,\Omega}\ \frac{T}{273}$$

$$(\lambda)O_2 = (\lambda_0)O_2\ \frac{1}{0{,}50.10^{-6}\,\Omega}\ \frac{T}{273}$$

(en supposant que l'on puisse calculer un libre parcours moyen pour le sodium gazeux dans les conditions normales).

Le rayon de l'orifice d'effusion étant R_0, nous devons avoir simultanément :

$(\lambda)CO_2 \geqslant 20\,R_0 \qquad (\lambda)Na \geqslant 20\,R_0 \qquad (\lambda)O_2 \geqslant 20\,R_0$

c'est-à-dire :

$$\frac{(\lambda_0)CO_2}{1,17} \geqslant \frac{273}{T}\,\Omega\,10^{-6}\,20\,R_0$$

$$\frac{(\lambda_0)Na}{1,69} \geqslant \frac{273}{T}\,\Omega\,10^{-6}\,20\,R_0$$

$$\frac{(\lambda_0)O_2}{0,50} \geqslant \frac{273}{T}\,\Omega\,10^{-6}\,20\,R_0$$

Dans la littérature (41, 42), nous trouvons les libres parcours moyens de l'anhydride carbonique CO_2 et de l'oxygène O_2 dans les conditions normales :

$$(\lambda_0)CO_2 = 3,88.10^{-6}\ \text{cm}$$

$$(\lambda_0)O_2 = 6,33.10^{-6}\ \text{cm}$$

La notion de libre parcours moyen du sodium gazeux dans les conditions normales n'a pas de sens physique ; toutefois, comme dans la classification périodique des éléments le sodium Na est voisin du néon N_e, lui-même monoatomique, il y a lieu de supposer que les diamètres moléculaires sont voisins, ou encore

$$(\lambda_0)Na \simeq (\lambda_0)N_e$$

Or $(\lambda_0)N_e = 12,42.10^{-6}$ cm (42). On peut finalement admettre que :

$$\frac{(\lambda_0)CO_2}{1,17} \sim \frac{(\lambda_0)Na}{1,69} \sim \frac{(\lambda_0)O_2}{0,50}$$

La condition la plus sévère est donc celle qui concerne l'anhydride carbonique CO_2 dans la mesure où l'hypothèse faite sur le sodium est valable. Il reste :

$$\frac{(\lambda_0)CO_2}{1,17} \geqslant \frac{273}{T}\,\Omega\,10^{-6}\,20\,R_0$$

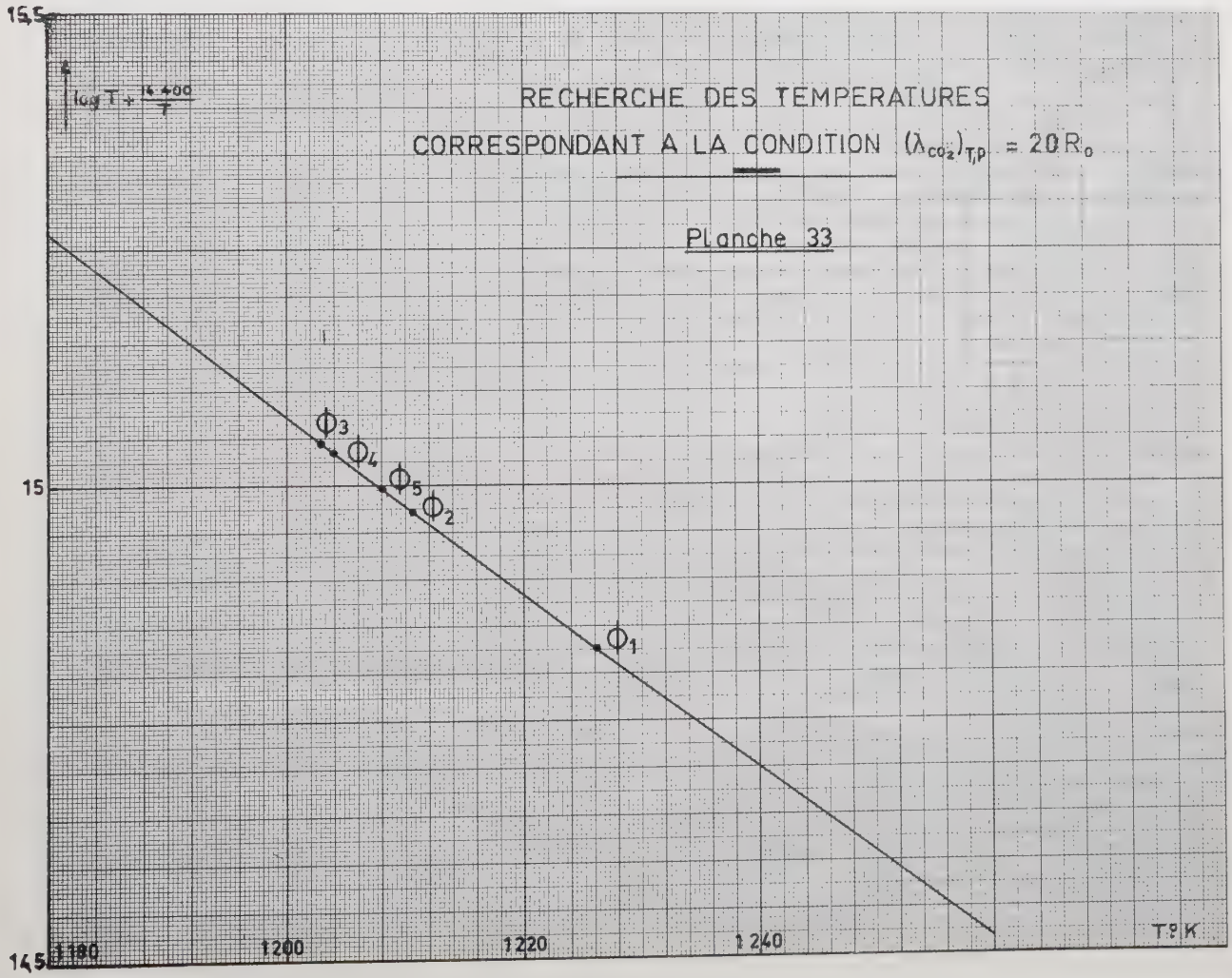
Nous devons avoir

$$\frac{\Omega}{T} \leqslant \frac{3,88}{1,17}\,\frac{1}{273}\,\frac{1}{20\,R_0}$$

(R_0 étant exprimé en cm).

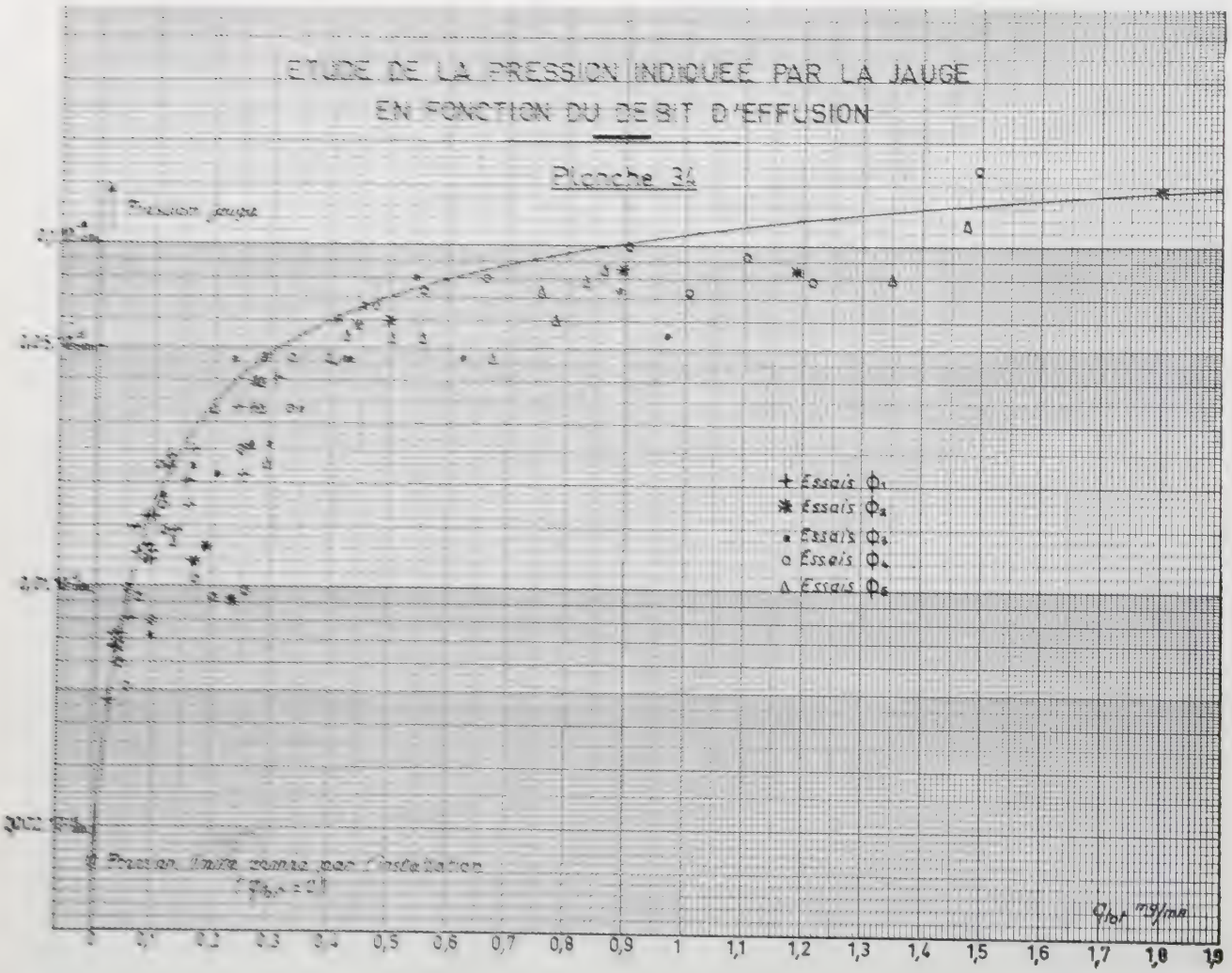
Cette condition, écrite sous forme logarithmique, devient :

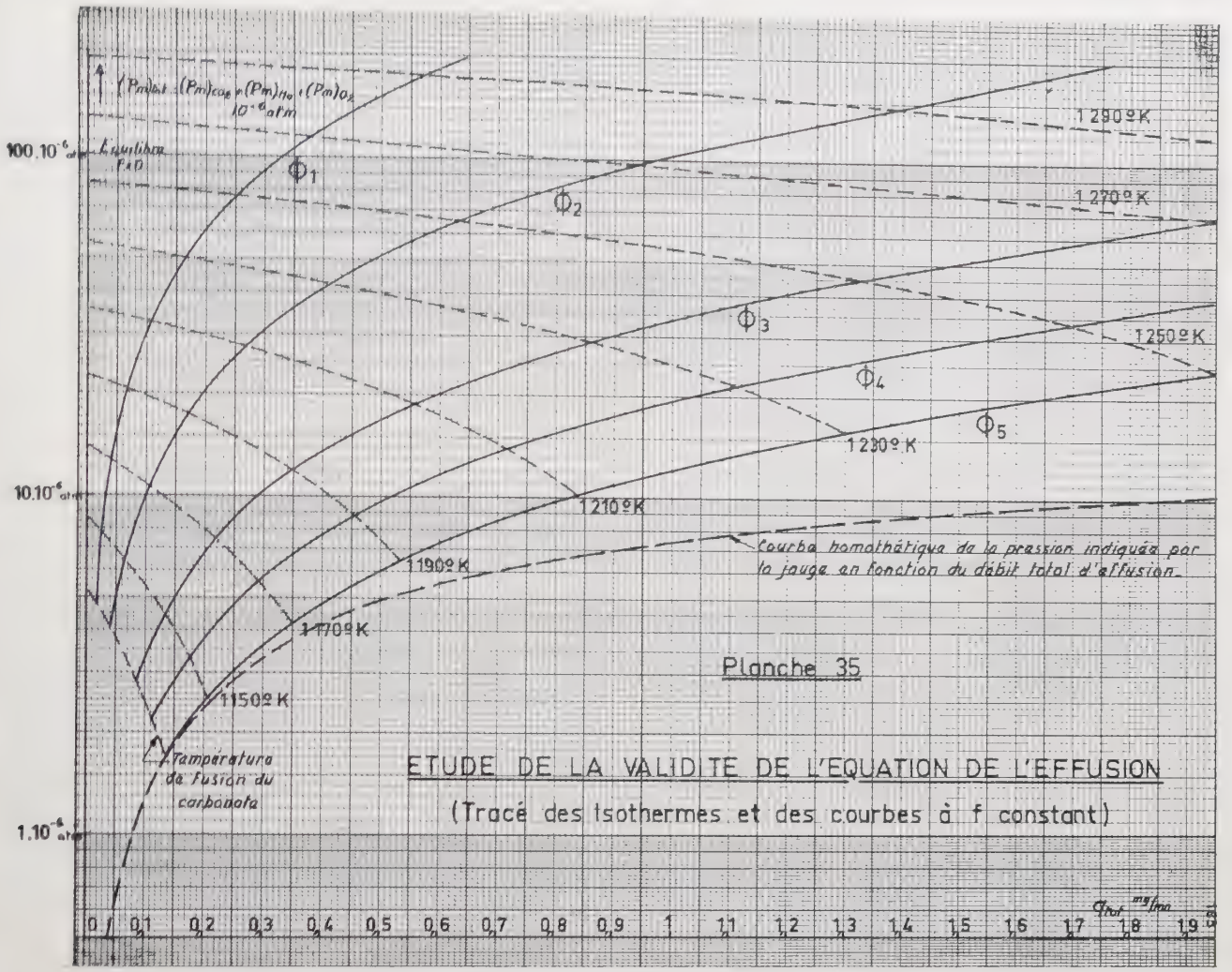
$$\log\Omega - \log T \leqslant -2,92 - \log(2\,R_0)$$



Cellule	Domaine de températures
Φ_1	$T < 1\,226$ °K
Φ_2	$T < 1\,210$ °K
Φ_3	$T < 1\,203$ °K
Φ_4	$T < 1\,204$ °K
Φ_5	$T < 1\,208$ °K

Ces résultats nous permettent de tracer (planche 20) la courbe limite des températures au-delà desquelles la condi-





tion $(\lambda_0)CO_2 \geqslant 20\ R_0$ n'est plus satisfaite. Cette courbe est asymptote à la droite représentant :

$$\log \Omega_0 = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$$

Nous constatons qu'il existe un minimum de température correspondant à peu près aux cellules $\varnothing_3$ et $\varnothing_4$. Ce fait semble *a priori* assez paradoxal puisque les diamètres des cellules augmentent régulièrement. Nous pensons attribuer ce phénomène à la faiblesse relative des coefficients d'évaporation.

Mais il importe de remarquer qu'expérimentalement les points situés en dehors du domaine de validité qui vient d'être défini conviennent parfaitement. Deux raisons peuvent expliquer ce fait :

— la condition $\lambda \geqslant 20\ R_0$ est très sévère par rapport à la condition d'Estermann (46) $\lambda \geqslant 2\ R_0$;

— les libres parcours moyens du sodium et de l'oxygène étant, toutes choses égales d'ailleurs, bien supérieurs à celui de l'anhydride carbonique, la condition pour les deux premiers gaz est vérifiée dans un domaine de températures bien plus étendu que celui qui correspond à la condition $(\lambda)CO_2 \geqslant 20\ R_0$.

En conclusion, nous admettrons que dans l'intervalle de températures 1 130-1 300 °K choisi pour nos essais, le régime d'écoulement peut être considéré comme « moléculaire ».

IV.35.2. — *Étude de la pression à l'extérieur de la cellule*

Pour chaque essai, nous avons noté la pression relevée à la jauge Ionivac (tableaux IV à VIII). Après avoir converti les pressions en atm 10^{-6}, nous traçons la courbe figurée planche 34.

Nous dessinons ensuite, à l'aide des points expérimentaux, le réseau des courbes isothermes et à f constant représentant les variations de la pression totale :

$$(P_m)_{tot} = (P_m)CO_2 + (P_m)Na + (P_m)O_2 = 3{,}36\ \Omega$$

en fonction du débit q_{tot} (planche 35). Nous cherchons ensuite, par translation verticale de la courbe des pressions (planche 34), le point de contact de cette courbe avec le réseau précédemment défini. Cette translation en coordonnées logarithmiques revient à effectuer une multiplication par 70. Cela signifie qu'au maximum, la pression indiquée par la jauge est de 1,5 % de la pression totale au sein de la cellule.

Toutefois, ce critère reste discutable en ce sens que nous avions convenu de dissocier le comportement des trois corps mis en jeu dans le processus d'effusion ; mais la jauge n'indique qu'une pression globale ; de plus, comme elle a été étalonnée pour de l'air, il est très difficile de savoir quelle est la contribution exacte de chacun des corps. Enfin, par sa position même dans l'installation de vide, cette jauge n'indique que l'évolution et peut-être l'ordre de grandeur de la pression régnant à l'extérieur de la cellule (Section III.521.5). De toute manière, étant donnée la faiblesse du rapport (1,5 %) des deux grandeurs à comparer, il y a tout lieu de penser que l'on peut appliquer l'équation de l'effusion exprimée sous sa forme [II.423.2].

Remarque. — La pression relevée au cours des essais E1 à 4 est (Section IV.2) de 4.10^{-4} mm de mercure au maximum, c'est-à-dire environ $0{,}5.10^{-6}$ atm. La pression totale relevée sur le réseau de la planche 35 est de 24.10^{-6} atm ce qui montre, moyennant les réserves précédentes, que l'équation de l'effusion peut être considérée comme exacte à 2 % près.

IV.4. — APPLICATION AU TRACÉ DE LA COURBE D'ÉVAPORATION. COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A l'aide des expressions de $\log K_1$ et $\log K_2$ et des valeurs des coefficients d'évaporation, toutes obtenues à partir de la série d'essais systématiques, nous allons intégrer les équations différentielles qui caractérisent le régime transitoire (Section II.456.2). Nous choisirons les mêmes paramètres que ceux des essais E1 à 4 effectués sur l'installation I, c'est-à-dire :

$$T = 1\,205\ °K\ (932\ °C)$$

cellule $\mathcal{O}_2$ $f = 0{,}0117$

A partir des équations donnant les constantes d'équilibre K_1 et K_2 (Section IV.34.1), nous obtenons :

$$K_1 = 0{,}84\ 10^{-7}$$

$$K_2 = 0{,}70\ 10^{-10}$$

En outre, nous avons calculé les coefficients d'évaporation (Section IV.342) :

$$(\alpha)CO_2 = 0{,}024$$

$$(\alpha)Na = 0{,}050$$

Par conséquent :

$$1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2} = 1{,}488 \quad \text{et} \quad 1 + \frac{f}{(\alpha)Na} = 1{,}234$$

D'après [II.451.11] :

$$C = \frac{26.580\ A}{\sqrt{T}} = 153.900$$

Comme masse X de carbonate introduite au départ, nous prenons la moyenne des essais E1 à 4, c'est-à-dire 9 120 mg environ. Les équations du système [II.451.S] s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{dQCO_2}{dt} = 0{,}000677\ \dfrac{1}{N_1} \\ \dfrac{dQNa_2O}{dt} = 1{,}042\ [N_1]^{2/5} \\ N_1 = \dfrac{\dfrac{QCO_2}{44} - \dfrac{QNa_2O}{62}}{86 - \dfrac{QNa_2O}{62}} \end{cases}$$

Conditions initiales pour :

$$t = 0, \qquad QCO_2 = QNa_2O = 0, \qquad N_1 = 0$$

Les équations des deux courbes donnant $QCO_2 = f(t)$ et $QNa_2O = f(t)$ en première approximation au voisinage de l'origine (Section II.454.2) s'écrivent :

$$QCO_2 = 2{,}27\sqrt{t}$$

$$QNa_2O = 0{,}046\ t^{6/5}$$

On intègre le système différentiel au moyen d'une calculatrice SETI.PB 250 en prenant au voisinage de l'origine des valeurs de QCO_2 et QNa_2O fournies par les expressions approchées ci-dessus. D'où les valeurs des pertes en poids depuis l'instant $t = 0$ d'anhydride carbonique, d'oxyde de sodium, totale (QCO_2, QNa_2O, Q_{tot}) et du titre molaire N_1 en fonction du temps t (tableau IX). Il reste à tracer les différentes courbes (planche 36). Nous constatons que les approximations faites sur QCO_2 et QNa_2O sont valables au départ sur un intervalle de temps de 10 mn environ.

Le titre molaire N_1 tend vers la valeur limite :

$$(N_1)_e \simeq 6{,}8.10^{-3}$$

Le débit q_{tot} prend pour des temps suffisamment élevés la valeur constante 0,24 mg/mn.

Le temps $(\mathcal{C}_e)_{0,99}$ pour lequel le titre molaire atteint 99 % de sa valeur limite, évalué à partir de l'équation [II.453.3] est de 710 mn environ.

Calculons maintenant la quantité ΔX représentant le poids d'anhydride carbonique CO_2 que devrait perdre à l'instant $t = 0$ la quantité totale X de carbonate pur pour atteindre le titre molaire à l'état stationnaire $(N_1)_e$. D'après l'équation [II.4543.11] :

$$2{,}41\ \frac{\Delta X}{X} = 6{,}8.10^{-3} \quad \text{d'où} \quad \Delta X = 26\ \text{mg}$$

A partir des équations [II.4543.7, 13 et 15], nous obtenons les ordonnées à l'origine des asymptotes aux courbes $QCO_2 = f(t)$, $QNa_2O = f(t)$ et $Q_{tot} = f(t)$.

$$\Delta QCO_2 = 21\ \text{mg}$$

$$\Delta QNa_2O = -7\ \text{mg}$$

$$\Delta Q = 14\ \text{mg}$$

Tableau des valeurs de Q_{CO_2}, Q_{Na_2O} Q_{tot}, N_1
correspondant aux essais E1, E2, E3, E4 et obtenues par intégration du système différentiel à l'aide d'une calculatrice SETI PB 250.

TABLEAU IX

Temps t mn	Q_{CO_2} mg	Q_{Na_2O} mg	Q_{tot} mg	N_1 10^{-3}	$2.27\sqrt{t}$ mg	$0.046\ t^{0.5}$ mg
0	0	0		0	0	0
1	2,3	$\simeq$ 0	2,3	0,6	2,3	$\simeq$ 0
5	5,2	0,3	5,5	1,3	5,1	0,3
10	7,4	0,7	8	1,8	7,2	0,7
20	11	1,6	12	2,5	10	1,6
30	13	2,6	16	3,0	12	2,6
40	15	3,6	19	3,4	14	3,7
50	17	4,7	22	3,7	16	4,9
60	19	5,8	25	3,9	18	6,1
70	21	7,0	28	4,2	19	7,3
80	22	8,1	31	4,4	20	8,6
90	24	9,3	33	4,5	22	9,9
100	25	11	36	4,7	23	11
150	32	17	49	5,3	28	18
200	38	23	61	5,8	32	26
250	44	30	74	6,0	36	34
300	50	37	86	6,2	39	42
350	55	44	99	6,4	42	51
400	60	51	111	6,5	45	60
450	65	57	123	6,6	48	68
500	71	64	135	6,6	51	77
550	76	71	147	6,7	53	87
600	81	79	160	6,7	56	96
650	86	86	171	6,7	58	106
700	91	93	185	6,7	60	116
750	96	100	195	6,8	62	126
800	101	107	208	6,8	64	136
850	106	114	220	6,8	66	146
900	111	121	232	6,8	68	156
950	116	128	244	6,8	70	167
1 000	121	135	256	6,8	72	177

Il est, dès lors, aisé de tracer ces asymptotes.

Enfin, la valeur du débit effusant $q_{tot} = 0{,}24$ mg/mn conduit à $\Omega \simeq 7{,}2$ mg $(°K)^{1/2}$/mn.

Sur les réseaux des planches 29 et 30, nous lisons pour $T = 1\,205$ °K, cellule C_2 :

$$\Omega \simeq 7{,}2 \text{ mg } (°K)^{1/2}/\text{mn} \qquad \text{et} \qquad (N_1)_e \simeq 6{,}9 . 10^{-3}$$

Ces résultats sont en parfaite concordance avec les précédents, ce qui montre que l'intégration du système différentiel qui caractérise le régime transitoire est compatible avec le groupe d'équations représentant l'état stationnaire.

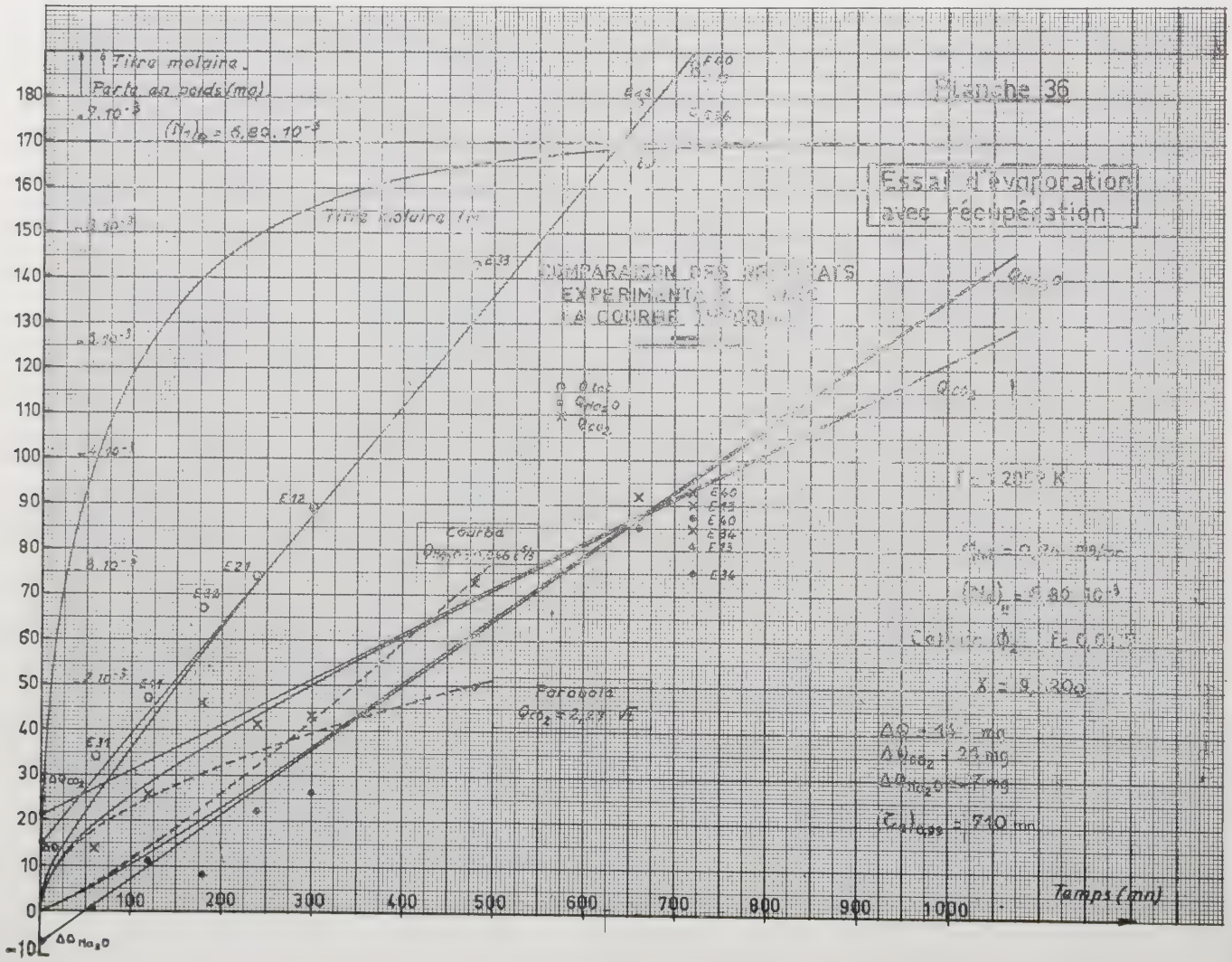
Après mise en place des points expérimentaux, nous constatons que

— d'une manière générale les pertes en poids totales expérimentales cumulées, bien que légèrement supérieures, sont très voisines des pertes en poids totales théoriques obtenues à partir de la courbe $Q_{tot} = f(t)$. Un préchauffage insuffisant des cellules pleines est peut-être à l'origine de ce décalage.

— les quantités d'oxyde de sodium récupérées sont toujours inférieures aux quantités théoriques, ce qui peut provenir de la combinaison directe de l'oxyde Na_2O avec la silice SiO_2 du tube-laboratoire.

— les essais de longue durée (E40 par exemple) se rapprochent assez étroitement des résultats théoriques.

Pour compléter les conclusions partielles de la Section IV.23.4, nous pouvons ajouter que l'étude théorique menée suivant deux voies différentes (régime transitoire et régime stationnaire) aboutit à des résultats concordants qui ne sont pas infirmés par les résultats expérimentaux. Nous pouvons ainsi penser que les lois de l'équilibre appliquées tout au long de notre étude permettent de caractériser de façon étroite le phénomène d'évaporation du carbonate de sodium Na_2CO_3.



IV.5. — PRÉCISION DES RÉSULTATS

Nous allons admettre dans ce qui va suivre que l'étude théorique repose sur des hypothèses de base exactes. De toute manière, nous ne saurions chiffrer avec certitude l'erreur introduite par les approximations qui ont été faites, en particulier en ce qui concerne l'application des lois de l'équilibre à l'état stationnaire.

C'est donc uniquement sur le processus d'élaboration de nos résultats que, moyennant quelques évaluations forfaitaires des erreurs expérimentales, se portera notre attention.

Étant donné le nombre élevé de causes d'imprécision sur les mesures relatives à la série d'essais E1 à 4, il ne nous a pas paru utile d'ébaucher un calcul d'erreur pour donner l'intervalle de précision des chiffres obtenus.

Par contre, les séries d'essais systématiques ayant donné lieu aux développements de la Section IV.3 doivent permettre de définir les limites de variations correspondant aux valeurs de log K_1, log K_2, $(\alpha)CO_2$ et $(\alpha)Na$.

IV.5.1. — Précision sur la température

En supposant le thermocouple de platine rhodié-platine de bonne qualité et connaissant les performances de l'enregistreur METRA NSBBY, on peut estimer la température à $\pm$ 1 °C, ce qui correspond à une erreur relative maximum :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{1.130}$$

Au maximum de sa valeur $\frac{10^4}{T} = 8{,}85$; donc :

$$\Delta\left(\frac{10^4}{T}\right) = \frac{8{,}85}{1.130} \simeq 8.10^{-3}$$

IV.51.1. — *Erreur sur log Ω due à la température*

L'équation des droites du réseau de la planche 29 étant de la forme (Section IV.33.3) :

$$\log \Omega_i = A_i - \frac{14.400}{T}$$

$$\Delta \log \Omega = \frac{8{,}85 \times 1{,}44}{1.130} \simeq 0{,}012$$

IV.51.2. — *Erreur sur log $(N_1)_e$ due à la température*

D'une manière analogue (Section IV.33.4) :

$$\log [(N_i)_e]_i = A'_i - \frac{4.100}{T}$$

d'où :

$$\Delta \log (N_1)_e = \frac{8{,}85 \times 0{,}41}{1.130} \simeq 0{,}004$$

IV.5.2. — Précision sur le débit mesuré q_{tot}

Le débit effusant q_{tot} est obtenu graphiquement en prenant le rapport de deux différences de tensions :

— l'une qui représente les variations de perte en poids entre deux instants déterminés choisis arbitrairement.

— l'autre qui correspond au rééquilibrage effectué à l'aide de poids marqués.

Les tensions mesurées par l'enregistreur sont garanties par le constructeur à 0,2 mV. Les différences de tensions mises en jeu pour le calcul de q_{tot} sont, d'une manière approchée, de l'ordre de 25 mV en général.

La vitesse de déroulement du papier caractérisant le temps est exacte à 1 % près.

Enfin, la balance elle-même, pour des raisons diverses (frottements, etc.), fonctionne avec une précision de 1 % (d'après le constructeur).

Nous avons donc :

$$\frac{\Delta q_{tot}}{q_{tot}} = 2 \times \frac{(0{,}2 + 0{,}2)}{25} + \frac{1}{100} + \frac{1}{100} = 5{,}2\ \%$$

IV.5.3. — Précision sur Ω

D'après sa définition (Section IV.33.2) :

$$\Omega = 10^{-2} q_{tot} \frac{\sqrt{T}}{f}$$

Pour une cellule donnée, f étant toujours le même, l'erreur sur f n'intervient pas (erreur systématique dont nous tiendrons compte ultérieurement) :

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{\Delta q_{tot}}{q_{tot}} + \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T} = \frac{5{,}2}{100} + \frac{1}{2.260} < 5{,}3\ \%$$

D'où l'erreur sur log Ω :

$$\Delta \log \Omega = \log (\Omega + \Delta\Omega) - \log \Omega = \log 1{,}053 = 0{,}023$$

En supposant exacte la température, l'erreur aléatoire sur log Ω est, au total :

$$\Delta \log \Omega = 0{,}023 + 0{,}012 = 0{,}035 = \log 1{,}085$$

Nous admettrons une erreur de 8,5 % sur Ω.

IV.5.4. — Précision sur $(N_1)_e$

Arbitrairement nous allons supposer que l'erreur aléatoire sur la valeur de $(N_1)_e$ à mesurer est, au maximum, égale à 5 % (absorption plus ou moins complète d'anhydride carbonique CO_2, traces toujours présentes d'humidité, non reproductibilité rigoureuse des conditions initiale et finale de pesée).

Rappelons que :

$$(N_1)_e = 2{,}41 \frac{\Delta x}{x_1 + x_2 + \Delta x} \quad \text{(Section III 1.2)}$$

L'erreur relative sur Δx est la même que celle sur q_{tot} mais on n'a pas à tenir compte de l'erreur sur le temps (qui n'intervient pas dans la mesure) d'où :

$$\frac{\Delta(\Delta x)}{\Delta x} = 4{,}2\ \%$$

La cellule est pesée en fin d'expérience ; on peut admettre une erreur de 0,5 mg. La quantité de carbonate $x_1 + x_2 + \Delta x$ restant dans la cellule est toujours plus grande que 7 g. Donc :

$$\frac{\Delta(x_1 + x_2 + \Delta x)}{x_1 + x_2 + \Delta x} < \frac{7.000}{0{,}5} < 1.10^{-4} \text{ négligeable}$$

Donc :

$$\frac{\Delta(N_1)_e}{(N_1)_e} = \frac{5}{100} + \frac{4{,}2}{100} = 9{,}2\ \%$$

soit :

$$\Delta \log (N_1)_e = \log 1{,}092 = 0{,}038$$

En supposant exacte la température, l'erreur totale sur $\log (N_1)_e$ est égale à :

$$\Delta \log (N_1)_e = 0{,}038 + 0{,}004 = 0{,}042 = \log 1{,}10$$

Nous admettrons une erreur de 10 % sur $(N_1)_e$.

IV.5.5. — **Précision sur Ω_o et $(N_1)_o$**

Il est essentiel de tenir compte maintenant de l'erreur aléatoire sur la caractéristique cellulaire f.

IV.55.1. — *Erreur sur f*

Rappelons que :

W_0 désignant le facteur de Clausing de l'orifice,

B son aire,

A l'aire de la section du corps de cellule :

$$f = W_0 \frac{B}{A}$$

D'où :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta W_0}{W_0} + \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta A}{A}$$

Nous allons étudier séparément les trois quantités :

$$\frac{\Delta W_0}{W_0}, \frac{\Delta B}{B}, \frac{\Delta A}{A}$$

IV.551.1. — *Erreur sur le facteur de Clausing W_0*

W_0 est fonction de $\frac{e}{R_0}$ (e épaisseur du couvercle, R_0 rayon de l'orifice). Tous les couvercles des cellules ont même épaisseur $e = 0{,}22$ mm mesurée à 0,01 mm près.

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{1}{22} = 4{,}6\ \%$$

Les diamètres d'orifices des différentes cellules sont mesurés à l'aide de jauges calibrées qui se succèdent :

— de 0,02 en 0,02 mm pour $2R_0 < 1{,}5$ mm
— de 0,03 en 0,03 mm pour $1{,}5 \text{ mm} < 2R_0 < 3$ mm
— de 0,04 en 0,04 mm pour $3 \text{ mm} < 2R_0 < 4$ mm
— de 0,05 en 0,05 mm pour $2R_0 > 4$ mm

Ainsi, pour chaque cellule $\frac{\Delta R_0}{R_0}$ est connu :

Comme :

$$\frac{\Delta\left(\frac{e}{R_0}\right)}{\frac{e}{R_0}} = \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta R_0}{R_0}$$

il est aisé, à l'aide de la courbe de la planche 13, de calculer :

$$\Delta W_0 = (W)_{\frac{e}{R_0}} + \Delta\left(\frac{e}{R_0}\right) - (W)_{\frac{e}{R_0}}$$

D'où $\frac{\Delta W_0}{W_0}$ pour chaque cellule.

Cellule	$2R_0$ mm	$\frac{\Delta R_0}{R_0}$ %	$\frac{\Delta\left(\frac{e}{R_0}\right)}{\frac{e}{R_0}}$ %	$\frac{e}{R_0}$	$\Delta\left(\frac{e}{R_0}\right)$	W_0	ΔW_0	$\frac{\Delta W_0}{W_0}$ %
$\varnothing_1$	1,10	1,8	6,4	0,400	0,026	0,834	0,010	1,2
$\varnothing_2$	1,83	1,6	6,2	0,240	0,015	0,893	0,006	0,7
$\varnothing_3$	3,08	1,3	5,9	0,143	0,008	0,934	0,004	0,5
$\varnothing_4$	4,05	1,2	5,8	0,109	0,007	0,949	0,004	0,5
$\varnothing_5$	5,10	1	5,6	0,086	0,005	0,959	0,003	0,4

IV.551.2. — *Erreur sur l'aire B*

On sait que :

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{2\Delta R_0}{R_0}$$

Il suffit de prendre les valeurs du tableau précédent.

IV.551.3. — *Erreur sur l'aire A*

Le diamètre intérieur du corps de cellule $2R_c$ est mesuré à 0,02 mm près.

$$\frac{\Delta A}{A} = 2\frac{\Delta R_c}{R_c} = 2 \times \frac{0{,}02}{16} < 0{,}3\ \%$$

Remarque. — Nous n'avons pas tenu compte de l'erreur systématique due à la dilatation (variation de A et de B) ; nous supposons en effet que le rapport $\frac{R_0}{R_c}$ reste constant quelle que soit la température ; il en va donc de même pour $\frac{B}{A}$. D'ailleurs, le coefficient de dilatation linéaire du platine est faible ($9.10^{-6}\ °C^{-1}$ (61)).

IV.551.4. — *Erreur sur* f

Il reste à faire la somme des erreurs relatives partielles précédemment calculées.

Cellule	$\frac{\Delta W_0}{W_0}$ %	$\frac{\Delta A}{A}$ %	$\frac{\Delta B}{B}$ %	$\frac{\Delta f}{f}$ %
$\varnothing_1$	1,2	0,3	3,6	5,1
$\varnothing_2$	0,7	0,3	3,2	4,2
$\varnothing_3$	0,5	0,3	2,6	3,4
$\varnothing_4$	0,5	0,3	2,4	3,2
$\varnothing_5$	0,4	0,3	2	2,7

IV.55.2. — *Erreur sur* Ω_0

Nous allons chercher l'erreur sur chacune des valeurs de Ω_i correspondant à une cellule donnée pour la température de 1 205 °K. Pour cela, nous allons admettre que sur la valeur log Ω_i obtenue graphiquement (réseau de la planche 29), l'erreur absolue $\Delta \log \Omega_i$ est la moyenne quadratique (68) des erreurs absolues $\Delta \log \Omega = 0{,}035$ (Section IV.53) ; c'est-à-dire que si $(n_e)_i$ désigne le nombre d'essais effectués avec une cellule déterminée :

$$\Delta \log \Omega_i = \frac{0{,}035}{\sqrt{(n_e)_i}}$$

d'où $\left(\frac{\Delta\Omega_i}{\Omega_i}\right)_r$, erreur sur le réseau de la planche 29. Mais pour avoir l'erreur relative totale sur Ω_i, il faut tenir compte de $\frac{\Delta f}{f}$:

$$\frac{\Delta\Omega_i}{\Omega_i} = \left(\frac{\Delta\Omega_i}{\Omega_i}\right)_r + \frac{\Delta f}{f}$$

Nous pouvons ainsi calculer $\Delta\Omega_i$ et appliquer la règle de l'écart quadratique moyen absolu aux 5 valeurs de Ω_i, ce qui donne :

$$\Delta\Omega_0 \text{ et } \frac{\Delta\Omega^0}{\Omega_0}$$

Cellule	$(n_e)_i$	$\Delta \log \Omega_i$	$\left(\frac{\Delta\Omega_i}{\Omega_i}\right)_r$ %	$\frac{\Delta f}{f}$ %	$\frac{\Delta\Omega_i}{\Omega_i}$ %	Ω_i	$\Delta\Omega_i$
$\varnothing_1$	23	0,008	1,9	5,1	7	8,50	0,60
$\varnothing_2$	24	0,008	1,9	4,2	6,1	7,40	0,45
$\varnothing_3$	15	0,009	2,1	3,4	5,5	5	0,28
$\varnothing_4$	18	0,009	2,1	3,2	5,3	3,70	0,20
$\varnothing_5$	10	0,011	2,6	2,7	5,3	2,65	0,14

$$\Delta\Omega_0 = \sqrt{\frac{1}{5}\sum_{1}^{5}(\Delta\Omega_i)^2} = 0{,}38$$

Comme

$$\Omega_0 = 9{,}40$$

$$\frac{\Delta\Omega_0}{\Omega_0} = \frac{0{,}38}{9{,}40} = 4{,}1\ \% \text{ et } \Delta \log \Omega_0 = \log 1{,}041 = 0{,}017$$

IV.55.3. — *Erreur sur* $(N_1)_0$

Nous allons utiliser le même processus de calcul que dans la section précédente, en admettant que la courbe de la planche 32 conserve la même forme quelle que soit la température.

L'erreur $\Delta \log [(N_1)_{e.i}]$ sur la valeur log $(N_1)_{e.i}$ à la température de 1 205 °K est égale à la moyenne quadratique des erreurs $\Delta \log (N_1)_e = 0{,}042$

$$\Delta \log [(N_1)_{e.i}] = \frac{0{,}042}{\sqrt{(n_e)_i}}$$

d'où :

$$\left(\frac{\Delta [(N_1)_{e.i}]}{[(N_1)_e]_i}\right)_r$$

erreur relative sur la valeur $[(N_1)_e]_i$ du réseau de la planche 30. Pour avoir l'erreur relative totale sur $(N_1)_{e.i}$, il faut tenir compte de $\frac{\Delta f}{f}$.

$$\frac{\Delta (N_1)_{e.i}}{(N_1)_{e.i}} = \left(\frac{\Delta [(N_1)_{e.i}]}{[(N_1)_e]_i}\right)_r + \frac{\Delta f}{f}$$

Cellule	$(n_e)_i$	$\Delta \log (N_1)_{e.i}$	$\left(\frac{\Delta (N_1)_{e.i}}{(N_1)_{e.i}}\right)_r$ %	$\frac{\Delta f}{f}$ %	$\frac{\Delta (N_1)_{e.i}}{(N_1)_{e.i}}$ %	$(N_1)_{e.i}$	$\Delta (N_1)_{e.i}$
$\varnothing_1$	23	0,009	2,1	5,1	7,2	7,40	0,54
$\varnothing_2$	24	0,009	2,1	4,2	6,3	6,95	0,44
$\varnothing_3$	15	0,011	2,6	3,4	6	5,85	0,35
$\varnothing_4$	18	0,010	2,3	3,2	5,5	5,55	0,31
$\varnothing_5$	10	0,014	3,3	2,7	6	4,65	0,28

On applique une fois de plus la règle de l'écart quadratique moyen aux 5 valeurs de $[(N_1)_e]_i$.

$$\Delta (N_1)_0 = \sqrt{\frac{1}{5}\sum_{1}^{5}(\Delta [(N_1)_e]_i)^2} = 0{,}40$$

Comme :

$$(N_1)_0 = 7{,}80$$

$$\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0} = \frac{0{,}40}{7{,}80} = 5{,}2\ \%$$

$$\Delta \log (N_1)_0 = \log 1{,}052 = 0{,}022$$

IV.5.0. — **Précision sur K_1 et K_2**

Rappelons les équations de définition des constantes :

$$K_1 = \frac{(P_0)CO_2\,(N_1)_0}{1 - (N_1)_0}$$

$$K_2 = \frac{[(P_0)Na]^2\,[(P_0)O_2]^{1,5}}{(N_1)_0}$$

Pour calculer l'erreur sur K_1 et K_2, il est nécessaire de connaître l'erreur sur les pressions $(P_0)CO_2$, $(P_0)Na$, $(P_0)O_2$ et sur le titre molaire $(N_1)_0$.

Cependant, nous devons établir une distinction entre les erreurs systématiques et aléatoires. En effet, au cours des calculs de l'étude théorique, nous avons dû très souvent négliger $(N_1)_e$ devant l'unité ; de plus, les titres molaires $(N_1)_e$ mesurés expérimentalement sont toujours obtenus par défaut car on n'atteint jamais réellement l'état stationnaire.

IV.56.1. — *Erreurs aléatoires et systématiques sur les pressions*

Les pressions $(P_0)CO_2$, $(P_0)Na$, $(P_0)O_2$ s'obtiennent à partir des équations [II.455.8 à 10] :

$$(P_0)CO_2 = 2{,}82 \times \frac{[1 - (N_1)_0]}{2{,}41 - (N_1)_0} \times 10^{-6}\,\Omega_0$$

$$(P_0)Na = 4{,}08 \times \frac{1}{2{,}41 - (N_1)_0} \times 10^{-6}\,\Omega_0$$

$$(P_0)O_2 = 1{,}20 \times \frac{1}{2{,}41 - (N_1)_0} \times 10^{-6}\,\Omega_0$$

Les pressions sont exprimées en atm.

IV.561.1. — *Erreurs aléatoires*

Dans les coefficients numériques 2,82, 4,08, 1,20 intervient l'aire A de la section du corps de cellule, d'où :

$$\left(\frac{\Delta (P_0)CO_2}{(P_0)CO_2}\right)_a = \left(\frac{\Delta (P_0)Na}{(P_0)Na}\right)_a = \left(\frac{\Delta (P_0)O_2}{(P_0)O_2}\right)_a = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta \Omega_0}{\Omega_0} = 0{,}3 + 4{,}1 = 4{,}4\ \%$$

Les erreurs aléatoires sur les trois pressions sont égales.

IV.561.2. — *Erreurs systématiques*

Pour le calcul des pressions $(P_0)CO_2$, $(P_0)Na$ et $(P_0)O_2$, nous avons utilisé les équations simplifiées :

$$(P_0)CO_2 = 1{,}17\,\Omega_0$$

$$(P_0)Na = 1{,}69\,\Omega_0$$

$$(P_0)O_2 = 0{,}50\,\Omega_0$$

Nous constatons que $(P_0)CO_2$ obtenue au moyen de l'équation simplifiée ci-dessus, est surestimée par rapport au facteur $1 - (N_1)_0$ et sous-estimé par rapport au facteur :

$$\frac{1}{2{,}41 - (N_1)_0}$$

Par conséquent :

$$\left(\frac{\Delta (P_0)CO_2}{(P_0)CO_2}\right)_s = -\frac{(N_1)_0}{1 - (N_1)_0} - \frac{(N_1)_0}{2{,}41 - (N_1)_0}$$

De même :

$$\left(\frac{\Delta (P_0)Na}{(P_0)Na}\right)_s = \left(\frac{\Delta (P_0)O_2}{(P_0)O_2}\right)_s = -\frac{(N_1)_0}{2{,}41 - (N_1)_0}$$

A cela, il faut ajouter l'erreur systématique due à l'équation de l'effusion car le maximum de pression à l'extérieur de la cellule est voisin de 1,5 % de la pression totale à l'intérieur (Section IV.35.2). Les pressions mesurées se trouvent donc sous-estimées de 1,5 % au plus. Finalement :

$$\left(\frac{\Delta (P_0)CO_2}{(P_0)CO_2}\right)_s = \frac{-(N_1)_0}{1 - (N_1)_0} + \frac{(N_1)_0}{2{,}41 - (N_1)_0} + 1{,}5\%$$

$$\left(\frac{\Delta (P_0)Na}{(P_0)Na}\right)_s = \left(\frac{\Delta (P_0)O_2}{(P_0)O_2}\right)_s = \frac{(N_1)_0}{2{,}41 - (N_1)_0} + 1{,}5\ \%$$

IV.56.2. — *Erreurs aléatoire et systématique sur le titre molaire $(N_1)_0$*

Nous avons déjà calculé l'erreur aléatoire :

$$\left(\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0}\right)_a = 5{,}2\ \%$$

Nous devons tenir compte simultanément de l'erreur systématique que l'on ne peut négliger. En effet, certaines durées d'essais étant théoriquement trop élevées, nous avons préféré limiter ces durées à des valeurs acceptables (40 h au maximum) ce qui conduit à des titres molaires sous-évalués. Nous fixons arbitrairement la valeur maximum de l'erreur systématique à 5 % :

$$\left(\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0}\right)_s = 5\ \%$$

IV.56.3. — *Erreurs systématiques et aléatoires sur K_1 et K_2*

IV.563.1. — *Erreur systématique sur K_1*

La constante K_1 a été calculée d'une manière approchée :

$$K_1 = (P_0)CO_2\,(N_1)_0$$

au lieu de :

$$K_1 = (P_0)CO_2\,\frac{1 - (N_1)^0}{(N_1)_0}$$

A priori, donc, l'erreur systématique sur K_1 est de :

$$\frac{(N_1)_0}{1 - (N_1)_0}$$

Finalement :

$$\left(\frac{\Delta K_1}{K_1}\right)_s = \left(\frac{\Delta (P_0)CO_2}{(P_0)CO_2}\right)_s + \left(\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0}\right)_s + \frac{(N_1)_0}{1 - (N_1)_0}$$

Dans le domaine de températures considéré $(N_1)_0 < 1,5\ \%$

D'où :

$$\left(\frac{\Delta K_1}{K_1}\right)_s = 0,7\ \% + 1,5\ \% + 5\ \% = 7,2\ \%$$

La constante K_1 est sous-évaluée de 7,2 %.

IV.563.2. — *Erreur systématique sur K_2*

D'après la définition de K_2

$$\left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)_s = 2\left(\frac{\Delta (P_0)Na}{(P_0)Na}\right)_s + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta (P_0)O_2}{(P_0)O_2}\right)_s - \left(\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0}\right)_s$$

$$= 2,5\ (0,7\ \% + 1,5\ \%) - 5\ \% = 5,5\ \% - 5\ \%$$

Il importe de prendre les valeurs extrêmes ci-dessus, c'est-à-dire :

$$\left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)_s \sim 0,3\ \% \quad 5,3\ \%$$

L'erreur systématique sur K_2 se compose d'une erreur systématique réelle de 0,3 % (sous-évaluation) et d'une erreur aléatoire de 5,3 %.

IV.563.3. — *Erreurs aléatoires sur K_1 et K_2*

D'après ce qui précède :

$$\left(\frac{\Delta K_1}{K_1}\right)_a = \left(\frac{\Delta (P_0)CO_2}{(P_0)CO_2}\right)_a + \left(\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0}\right)_a = 4,4\ \% + 5,2\ \%$$

$$\left(\frac{\Delta K_1}{K_1}\right)_a = 9,6\ \%$$

$$\left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)_a = 2\left(\frac{\Delta (P_0)_{Na}}{(P_0)_{Na}}\right)_a + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta (P_0)O_2}{(P_0)O_2}\right)_a + \left(\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0}\right)_a + 5,3\%$$

$$\left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)_a = 2,5 \times 4,4\ \% + 5,2\ \% + 5,3\ \% = 21,5\ \%$$

IV.563.4. — *Limites de K_1 et K_2*

Récapitulons :

— Erreur systématique réelle sur K_1 $(\Delta \log K_1)_s = 0,031$ $\left(\frac{\Delta K_1}{K_1}\right)_s = 7,2\ \%$

— Erreur systématique réelle sur K_2 $(\Delta \log K_2)_s = 0,002$ $\left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)_s = 0,3\ \%$

— Erreur aléatoire sur K_1 $(\Delta \log K_1)_a = 0,040$ $\left(\frac{\Delta K_1}{K_1}\right)_a = 9,6\ \%$

— Erreur aléatoire sur K_2 $(\Delta \log K_2)_a = 0,085$ $\left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)_a = 21,5\ \%$

Finalement, en reprenant les valeurs de $\log K_1$ et $\log K_2$ calculées dans la Section IV.34.1 :

$$\log K_1 = 8,27 - \frac{18.500}{T}$$

et

$$\log K_2 = 16,30 - \frac{31.900}{T}$$

Il vient enfin :

$$8,23 - \frac{18.500}{T} < \log K_1 < 8,35 - \frac{18.500}{T}$$

$$16,21 - \frac{31.900}{T} < \log K_2 < 16,39 - \frac{31.900}{T}$$

Nous avons représenté planches 37 et 38 les variations de $\log K_1$ et $\log K_2$ en fonction de $\frac{10^4}{T}$ dans leurs domaines de précision respectifs. Nous pouvons comparer les valeurs ainsi obtenues avec celles de Motzfeldt (17).

IV.5.7. — **Précision sur les coefficients d'évaporation**

IV.57.1. — *Erreur sur α_0*

En supposant que la répartition des points de la planche 31 soit linéaire, nous allons calculer l'erreur sur le coefficient α_0 caractérisant la pente de cette droite.

D'après l'équation [IV.3351.1] :

$$\Omega_0 = \Omega\left(1 + \frac{f}{\alpha_0}\right)$$

Donc :

$$\Omega_0 = \frac{\Omega_0 - \Omega}{f}$$

Par conséquent :

$$\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0} = \frac{\Delta (\Omega_0 - \Omega)}{\Omega_0 - \Omega} + \frac{\Delta f}{f}$$

La valeur de Ω est prise sur le réseau de la planche 29. Donc :

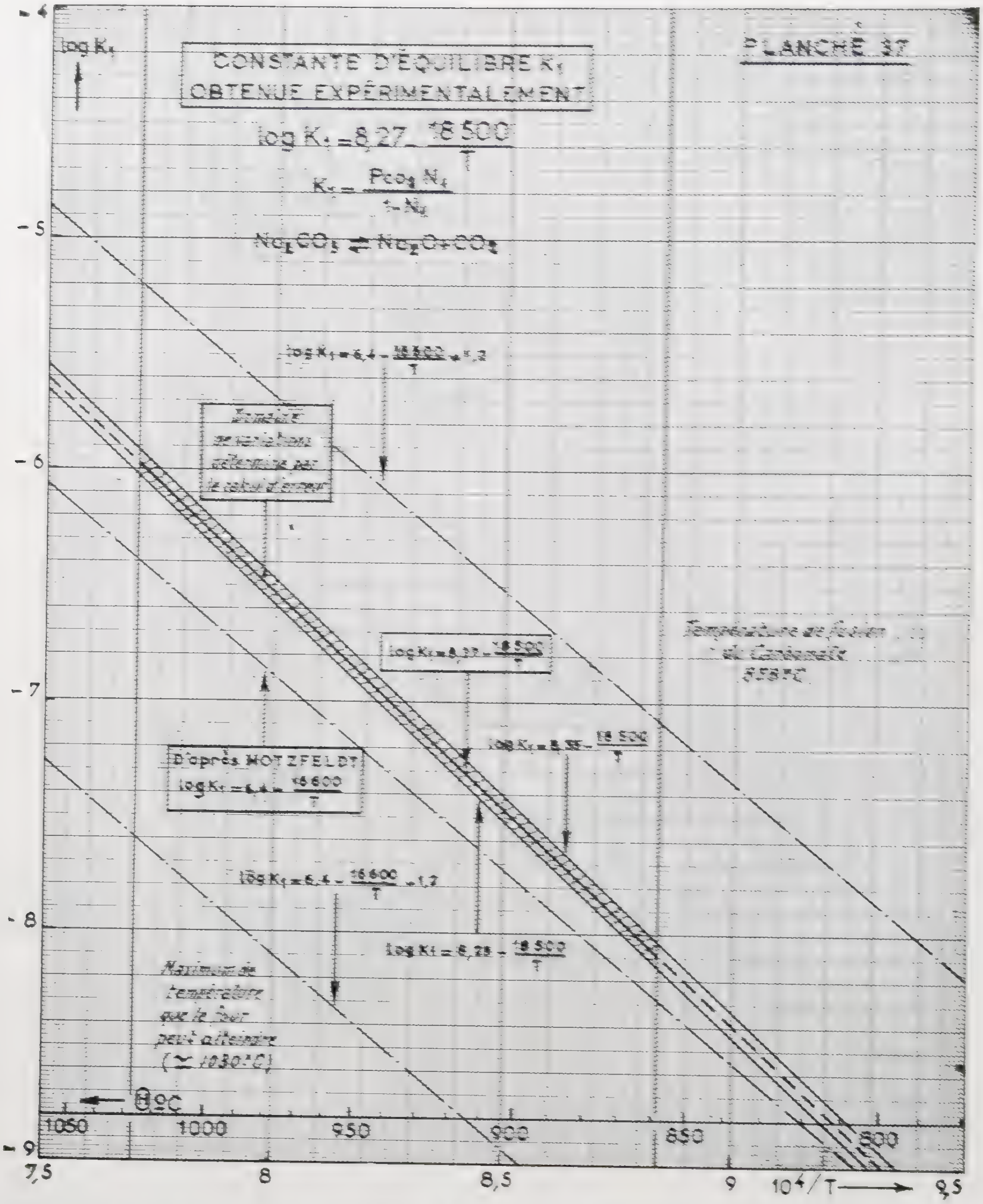
$$\Delta (\Omega_0 - \Omega) = \Delta\Omega_0 + (\Delta\Omega)_r$$

$(\Delta\Omega)_r$ étant l'erreur absolue lue sur la valeur de Ω prise sur le réseau de la planche 29.

Nous avons vu dans la Section IV.55.2 que $\Delta\Omega_0 = 0,38$ avec $\Omega_0 = 9,40$.

Par ailleurs, α_0 a été calculé, et :

$$\alpha_0 = 0,039$$



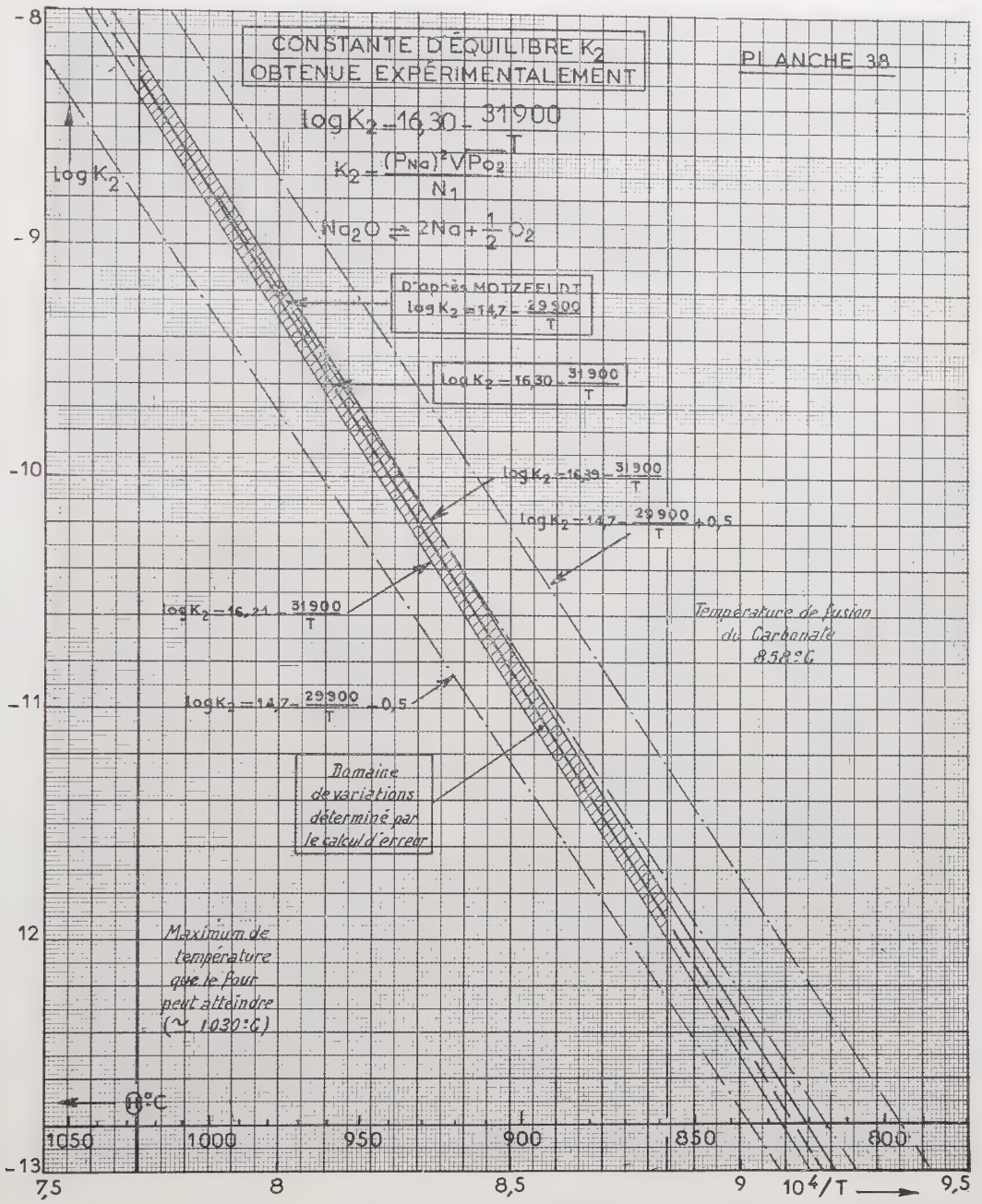
Cellule	Ω	$\Omega_0 - \Omega$	$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_r$ %	$(\Delta\Omega)_r$	$\Delta(\Omega_0 - \Omega)$	$\frac{(\Delta\Omega_0 - \Omega)}{\Omega_0 - \Omega}$ %	$\frac{\Delta l}{l}$ %	$\frac{\Delta a_0}{a_0}$ %
C_1	8,50	0,00	1,0	0,17	0,55	61,2	5,1	< [illegible]
C_2	7,40	2	1,0	0,14	0,52	26	4,2	< 31
C_3	5	4,40	2,1	0,11	0,40	11,2	3,4	< 15
C_4	3,70	5,70	2,1	0,08	0,45	8,1	3,2	< 12
C_5	2,05	6,75	2,6	0,07	0,45	[illegible]	[illegible]	< 10

Calculons l'erreur quadratique moyenne relative

$$\left(\frac{\Delta a_0}{a_0}\right)_{moy} = \sqrt{\frac{1}{5}\sum_{1}^{5}\left(\frac{\Delta a_i}{a_0}\right)^2} \simeq 34\ \%.$$

IV 5-7-2 — Erreur sur $\frac{N_1^0}{N_1}$

Nous allons procéder avec N_1^0 comme précédemment avec Ω, en supposant que la courbe de la planche 32 reste semblable à elle-même (c'est-à-dire qu'elle présente toujours le même aspect).



$$\Delta\left(\frac{\frac{(N_1)_0}{(N_1)_e}}{\frac{(N_1)_0}{(N_1)_e}}\right) = \frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0} + \frac{\Delta (N_1)_e}{(N_1)_e}$$

avec :

$$\frac{\Delta (N_1)_0}{(N_1)_0} = 5{,}2\ \%$$

Or :

$$\left(\frac{\Delta (N_1)_e}{(N_1)_e}\right)_r$$

a déjà été calculé pour chaque cellule dans la Section IV.55.3.

Cellule	$\left(\frac{\Delta (N_1)_e}{(N_1)_e}\right)_r$ %	$\Delta\left(\frac{\frac{(N_1)_0}{(N_1)_e}}{\frac{(N_1)_0}{(N_1)_e}}\right)$ %
$\varnothing_1$	2,1	7,3
$\varnothing_2$	2,1	7,3
$\varnothing_3$	2,6	7,8
$\varnothing_4$	2,3	7,5
$\varnothing_5$	3,3	8,5

IV.57.3. — *Erreur sur* $(\alpha)CO_2$

D'après l'équation [IV.342.5] :

$$\frac{(N_1)_0}{(N_1)_e} = \frac{1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}}{1 + \dfrac{f}{\alpha_0}}$$

On pourrait calculer l'erreur sur $(\alpha)CO_2$ à partir de l'erreur sur α_0, mais il est préférable d'utiliser l'équation :

$$\Omega_0 = \Omega \left(1 + \frac{f}{\alpha_0}\right)$$

D'où :

$$1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2} = \frac{(N_1)_0}{(N_1)_e} \frac{\Omega_0}{\Omega}$$

Par conséquent :

$$\frac{\Delta\left(1+\dfrac{f}{(\alpha)CO_2}\right)}{1+\dfrac{f}{(\alpha)CO_2}} = \frac{\Delta\,(N_1)_0}{(N_1)_0} + \frac{\Delta\Omega_0}{\Omega_0} + \left(\frac{\Delta\,(N_1)_e}{(N_1)_e}\right)_r + \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_r$$

Remarque. — On ne tient pas compte de l'erreur systématique sur les titres molaires (qui sont, rappelons-le, évalués par défaut), puisque cette erreur s'annule d'elle-même dans le rapport $\dfrac{(N_1)_0}{(N_1)_e}$.

Nous avons vu que :

$$\frac{\Delta(N_1)_0}{(N_1)_0} = 5{,}2\ \% \qquad \frac{\Delta\Omega_0}{\Omega_0} = 4{,}1\ \%$$

En outre :

$$\Delta\left(1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}\right) = \Delta\left(\frac{f}{(\alpha)CO_2}\right)$$

et :

$$\frac{\Delta(\alpha)CO_2}{(\alpha)CO_2} = \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta\left(\dfrac{f}{(\alpha)CO_2}\right)}{\dfrac{f}{(\alpha)CO_2}}$$

On connaît $1 + \dfrac{f}{(\alpha)CO_2}$ d'après les calculs de la Section IV.34.2. D'où le tableau :

Cellule	$\left(\frac{\Delta\,(N_1)_e}{(N_1)_e}\right)_r$ %	$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_r$ %	$\frac{\Delta\left(1+\frac{f}{(\alpha)CO_2}\right)}{1+\frac{f}{(\alpha)CO_2}}$ %	$1 + \frac{f}{(\alpha)CO_2}$	$\Delta\left(\frac{f}{(\alpha)CO_2}\right)$	$\frac{\Delta\left(\frac{f}{(\alpha)CO_2}\right)}{\frac{f}{(\alpha)CO_2}}$ %	$\frac{\Delta f}{f}$ %	$\frac{\Delta\,(\alpha)CO_2}{(\alpha)CO_2}$ %
$\varnothing_1$	2,1	1,9	13,3	1,158	0,16	98	5,1	< 103
$\varnothing_2$	2,1	1,9	13,3	1,460	01,9	42	4,2	< 47
$\varnothing_3$	2,6	2,1	14	2,508	0,35	23	3,4	< 27
$\varnothing_4$	2,3	2,1	13,7	3,594	0,49	19	3,2	< 23
$\varnothing_5$	3,3	2,6	15,2	5,487	0,84	19	2,7	< 22

On cherche l'erreur quadratique moyenne sur $(\alpha)CO_2$ en prenant $(\alpha)CO_2 = 0{,}024$:

$$\left(\frac{\Delta(\alpha)CO_2}{(\alpha)CO_2}\right)_{moy.} = \sqrt{\frac{1}{5}\sum_1^5 \left[\frac{\Delta(\alpha)CO_2}{(\alpha)CO_2}\right]^2} \simeq 54\ \%$$

d'où :

$$0{,}011 < (\alpha)CO_2 < 0{,}037$$

IV.57.4. — *Erreur sur* $(\alpha)Na$

D'après l'équation [IV.342.6] :

$$\frac{(N_1)_0}{(N_1)_e} = \left[\frac{1 + \dfrac{f}{\alpha_0}}{1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}}\right]^{5/2}$$

Comme dans le calcul d'erreur précédent :

$$\frac{\Omega_0}{\Omega} = 1 + \frac{f}{\alpha_0}$$

Dans ces conditions :

$$\frac{\Delta\left(1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}\right)}{1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}} = \frac{2}{5}\left(\frac{\Delta(N_1)_0}{(N_1)_0}\right) + \frac{2}{5}\left(\frac{\Delta\,(N_1)_e}{(N_1)_e}\right)_r + \frac{\Delta\Omega_0}{\Omega_0} + \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_r$$

On sait que :

$$\Delta\left(1 + \frac{f}{(\alpha)Na}\right) = \Delta\left(\frac{f}{(\alpha)Na}\right)$$

et :

$$\frac{\Delta(\alpha)Na}{(\alpha)Na} = \frac{\Delta\left(\dfrac{f}{(\alpha)Na}\right)}{\dfrac{f}{(\alpha)Na}} + \frac{\Delta f}{f}$$

On utilise les valeurs de $1 + \dfrac{f}{(\alpha)Na}$ déjà calculées dans la Section IV.34.2. Rappelons enfin que :

$$\frac{2\,\Delta(N_1)_0}{5\,(N_1)_0} = 2{,}1\ \% \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta\Omega_0}{\Omega_0} = 4{,}1\ \%$$

Cellule	$\frac{2}{5}\left(\frac{\Delta(N_1)_e}{(N_1)_e}\right)_r$ %	$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_r$ %	$\frac{\Delta\left(1+\frac{f}{(\alpha)Na}\right)}{1+\frac{f}{(\alpha)Na}}$ %	$1+\frac{f}{(\alpha)Na}$	$\Delta\left(\frac{f}{(\alpha)Na}\right)$	$\frac{\Delta\left(\frac{f}{(\alpha)Na}\right)}{\frac{f}{(\alpha)Na}}$ %	$\frac{\Delta f}{f}$ %	$\frac{\Delta(\alpha)Na}{(\alpha)Na}$ %
$\varnothing_1$	0,9	1,9	9	1,079	0,10	123	5,1	< 129
$\varnothing_2$	0,9	1,9	9	1,211	0,11	52	4,2	< 57
$\varnothing_3$	1,1	2,1	9,4	1,684	0,16	23	3,4	< 28
$\varnothing_4$	1	2,1	9,3	2,233	0,21	17	3,2	< 21
$\varnothing_5$	1,4	2,6	10,2	2,920	0,30	15	2,7	< 19

On cherche l'erreur quadratique sur $(\alpha)Na$ en prenant : $(\alpha)Na = 0{,}050$:

$$\left(\frac{\Delta(\alpha)Na}{(\alpha)Na}\right)_{moy.} = \sqrt{\frac{1}{5}\sum_{1}^{5}\left[\frac{\Delta(\alpha)Na}{(\alpha)Na}\right]^2} \simeq 65\ \%$$

d'où :

$$0{,}017 < (\alpha)Na < 0{,}083$$

Lorsque nous comparons ce résultat à celui de la Section précédente : $0{,}011 < (\alpha)CO_2 < 0{,}037$, il faut tenir compte de l'inégalité $(\alpha)Na < (\alpha)CO_2$ qui découle directement des résultats expérimentaux puisque $(N_1)_e < (N_1)_0$ quel que soit f.

IV.5.8. — Conclusion relative au calcul d'erreur

La relative complexité des calculs effectués au cours de l'étude des résultats et le nombre important de paramètres dont il faut tenir compte, ont conduit à un calcul d'erreur assez long au cours duquel certaines approximations arbitraires ont été faites. Nous pensons avoir défini les limites extrêmes entre lesquelles se trouvent les grandeurs à déterminer, à condition toutefois que l'on suppose acquises les hypothèses de base de l'étude théorique. Nous remarquons que si la précision des résultats concernant les constantes d'équilibre est satisfaisante, il en va différemment pour les coefficients d'évaporation. Ceci peut suggérer que les constatations expérimentales qui conduisent au calcul de $(\alpha)CO_2$ et de $(\alpha)Na$ considérés comme des constantes, ne nous fournissent qu'une première approximation du phénomène. Nous ajouterons à cela que la notion de coefficient d'évaporation reste empirique comme cela a été dit dans la Section II.422. D'ailleurs, le but essentiel de ce travail consiste à étudier un équilibre particulier baptisé « équilibre extrapolé », ce qui nous permet de calculer les constantes K_1 et K_2. La détermination des coefficients d'évaporation $(\alpha)CO_2$ et $(\alpha)Na$ reste secondaire.

CONCLUSION

Après une étude bibliographique au cours de laquelle nous avons pu constater la divergence entre les résultats donnés par les différents auteurs, nous nous sommes attaché à proposer une méthode de calcul permettant de déterminer les différentes grandeurs caractérisant l'équilibre de dissociation du carbonate de sodium fondu. Nous avons repris les hypothèses de Motzfeldt (17) et Brewer (19) :

— homogénéité de la phase liquide,

— décomposition de l'oxyde Na_2O selon les proportions stoechiométriques de la réaction d'équilibre :

$$Na_2O \rightleftarrows 2\,Na + 1/2\,O_2$$

— monoatomicité du sodium à l'état gazeux.

La méthode de calcul utilisée nous a permis de donner une interprétation possible de la divergence des résultats trouvés dans la littérature ; nous avons montré que le choix d'un des paramètres $\left(\frac{X}{V_2}\text{ en particulier}\right)$ dans un certain domaine :

$$\left(\frac{X}{V_2} > 1\ g/l\right)$$

conduit à un équilibre apparemment monovariant.

Comme autre conséquence de cette étude, il a paru nécessaire, pour observer la dualité des équilibres de dissociation :

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$$
$$Na_2O \rightleftarrows 2\,Na + 1/2\,O_2$$

de faire le choix d'une méthode permettant la mesure des faibles pressions ; ce choix a été arrêté sur la méthode d'effusion, le travail de Motzfeldt (17) étant pris comme base.

Nous avons tenu à préciser certains détails tels que la déformation de la surface liquide sous l'effet de la tension superficielle. Nous avons montré, en admettant que les lois du rayonnement s'appliquent aux trajets des molécules gazeuses, qu'il est possible de ramener l'émission moléculaire du ménisque de séparation au cas étudié par Motzfeldt de l'évaporation à partir d'une section droite du corps de cellule. Cette propriété a été utilisée et développée en détail dans l'étude technologique des cellules d'effusion.

Nous avons ensuite repris toute la partie théorique concernant l'évaporation du carbonate de sodium faite par Motzfeldt en adoptant un mode de présentation différent et des hypothèses complémentaires. Ainsi, nous avons admis que les coefficients d'évaporation pour le sodium gazeux et l'oxygène étaient les mêmes

$$((\alpha)Na \quad (\alpha)O_2)$$

par contre, nous avons supposé *a priori* qu'ils différaient du coefficient d'évaporation $(\alpha)CO_2$ de l'anhydride carbonique :

$$((\alpha)Na \neq (\alpha)CO_2)$$

De plus, bien que cela complique assez sensiblement les équations de fonctionnement auxquelles on aboutit par rapport à celles qui ont été données par Motzfeldt, nous avons dissocié pression d'équilibre P_e et pression au voisinage de l'orifice P_m. Sans avoir le droit de le faire en toute rigueur, nous avons appliqué, moyennant les réserves qu'il convient de formuler, les lois de l'équilibre à un système qui évolue dans le temps. Les équations ainsi obtenues auxquelles doivent satisfaire à chaque instant les paramètres définissant le phénomène d'évaporation, ont permis de mettre en évidence un état stationnaire auquel on aboutit au bout d'un certain temps ; en outre nous avons caractérisé les propriétés géométriques des courbes représentant le régime transitoire.

Il a été montré enfin que le carbonate s'évapore en première approximation suivant le schéma :

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,Na + 1/2\,O_2 + CO_2$$

lorsque l'état stationnaire est atteint.

L'appareillage utilisé pour la mise en œuvre de la méthode d'effusion a été conçu de manière à permettre d'une part la vérification (au moins en partie) des hypothèses de base et, d'autre part, la mesure des grandeurs caractérisant l'état stationnaire d'un certain nombre d'essais systématiques. Cet appareillage a été scindé en deux parties suivant le but visé pour les essais. La particularité essentielle tient dans l'emploi d'une balance thermogravimétrique pour la mesure des débits effusants et des titres molaires en oxyde de sodium dans la phase liquide.

Des résultats obtenus il ressort que :

— la présence d'anhydride carbonique, de sodium et d'oxygène a été caractérisée,

— l'on peut admettre l'absence de molécules gazeuses de carbonate,

— dans les conditions expérimentales le régime d'écoulement des gaz à travers les orifices des cellules est du type « moléculaire », et répond à l'équation de l'effusion,

— les coefficients d'évaporation de l'anhydride carbonique et du sodium (ou de l'oxygène), tels que nous les avons introduits dans l'étude théorique, semblent invariables dans le domaine de températures exploré, bien qu'ils soient connus avec peu de précision :

$$(\alpha)CO_2 \simeq 0{,}024 \qquad (\alpha)Na \simeq 0{,}050$$

— les constantes d'équilibre K_1 et K_2 ont des valeurs compatibles avec celles indiquées par Motzfeldt :

$$\log K_1 = 8{,}27 - \frac{18\,500}{T}$$

$$\log K_2 = 16{,}30 - \frac{31\,900}{T}$$

et sont obtenues avec une précision convenable,

— les valeurs des constantes d'équilibre et des coefficients d'évaporation utilisées dans les calculs de l'étude théorique, conduisent à des pertes en poids compatibles avec celles qui ont été mesurées.

On peut donc conclure qu'il n'y a pas de désaccord entre les résultats fournis par l'expérience et ceux auxquels conduit l'étude théorique, ce qui rend plausibles les hypothèses qui ont été faites.

ANNEXE

Etude théorique du ménisque de séparation du carbonate Na_2CO_3 liquide

L'équation de Laplace (63) donnant la variation de pression à la traversée du ménisque s'écrit :

$\mathcal{A}$ désignant la tension superficielle du carbonate Na_2CO_3 liquide,

Δp la variation de pression à la traversée de la surface de séparation,

R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux de la surface de séparation au point considéré :

$$\Delta p = \mathcal{A}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Considérons un point M de la méridienne de la surface de séparation, l'axe du cylindre étant Oh (planche 15). Les pressions aux points O et O′ sont très voisines puisque nous sommes en atmosphère gazeuse. En conséquence, nous admettrons que les pressions en M′ et N sont égales. De M″ à M′ (situés au voisinage de M), la pression varie de Δp.

h désignant la hauteur du ménisque au point M à l'abscisse radiale r_c,

μ étant la masse volumique du carbonate liquide, et

g l'accélération de la pesanteur :

$$\Delta p = h\mu g$$

d'où :

$$h\mu g = \mathcal{A}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

La surface de séparation étant de révolution, si Θ désigne l'angle de la tangente à la méridienne avec l'axe du cylindre :

$$R_1 = \frac{r_c}{\cos\Theta}$$

D'après le sens choisi pour l'orientation des arcs et pour l'angle Θ :

$$R_2 = -\frac{ds}{d\Theta} = -\frac{dh}{d\Theta}\frac{1}{\cos\Theta}$$

D'où :

$$h\mu g = \mathcal{A}\cos\Theta\left(\frac{1}{r_c} - \frac{d\Theta}{dh}\right)$$

Or, d'après la convention de signe :

$$\operatorname{tg}\Theta = -\frac{dr_c}{dh} = -\frac{1}{h'}$$

$$\cos\Theta = \frac{h'}{\sqrt{1+h'^2}} \qquad \text{et} \qquad \frac{d\Theta}{dh} = \frac{d\Theta}{dr_c}\frac{1}{h'}$$

Enfin :

$$\frac{d\Theta}{dr_c} = \frac{h''}{1+h'^2}$$

Il vient après remplacement :

$$h\mu g = \mathcal{A}\frac{h'}{\sqrt{1+h'^2}}\left(\frac{1}{r_c} - \frac{h''}{h'(1+h'^2)}\right)$$

La cote h du ménisque à l'abscisse radiale r_c est définie par cette équation différentielle, en sachant que :

$\mu = 1{,}94$ g.cm^{-3} vers 900 °C (62)

$\mathcal{A} = 210$ dynes.cm^{-1} vers 900 °C (62)

$g = 981$ cm.sec^{-2}

L'intégration de cette équation entre $r_c = 0$ et $r_c = R_c = 8$ mm (rayon du corps de cellule) a été faite par deux méthodes utilisant une calculatrice. Les solutions obtenues sont satisfaisantes à 10 % près des résultats expérimentaux pour $0 < r_c < 6$ mm, mais s'en écartent beaucoup pour 6 mm $< r_c <$ 8 mm (fig. 1, planche 15). Cela indique que dans la partie centrale de la cellule, l'équation de Laplace est applicable ; au voisinage de la paroi au contraire, cette équation ne rend compte qu'imparfaitement du phénomène étudié (état de surface et corrosion de la cellule, diffusion réciproque du carbonate et du platine, etc.).

En résumé : les résultats expérimentaux sont considérés comme seuls valables, l'étude théorique n'étant pas susceptible de nous fournir des renseignements complémentaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J. MEUNIER, *Gazéification et oxydation des combustibles*. Masson, Paris, 1958.

[2] G. H. J. BROERS, *High temperature galvanic fuel Cells*. Thèse à l'Université d'Amsterdam, 1958.

[3] H. FLOOD, T. FÖRLAND et K. MOTZFELDT, *Acta Chemica Scandinavia*, 6, 257-269, 1952. On the oxygene electrode in molten salts.

[4] L. ANDRUSSOW, *Z. physik. Chem.*, 208, 78-97, 1957 Uber die Thermische Dissoziation von Karbonaten.

[5] G. NARSIMHAN, *Chemical engineering Science*, 16, 7-20, 1961. Thermal decomposition of Calcium Carbonate.

[6] W. SAKAI et T. SEIYAMA, *Journal of the Chemical Society of Japan*, 21, nº 9 (373-376), nº 10 (422-424), nº 11 (516-520), 1953.

[7] T. FÖRLAND, *The Journal of Physical Chemistry*, 59, 152-156, 1955. An investigation of the activity of Calcium Carbonate in Mixtures of fused salts.

[8] E. CREPAZ et V. GOTTARDI, *Atti dell' Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti*, t. CXIII. Classe di Scienze mat. e naturali, 69-84, 1954-1955. Velocita di reazione in fase solida hei Sistemi fra biossido di titanio e carbonato sodico o baritico.

[9] G. ZIEGLER, *Glastechn. Ber.*, 25, nº 10, 311-324, 1952. Les vitesses de réactions dans le système Na_2O-SiO_2-CO_2.

[10] C. KRÖGER et G. ZIEGLER, *Glastechn. Ber.* 26, nº 11, 346-353, 1953. Vitesse des réactions menant à la fusion du verre. Conversion du silicate de sodium par le carbonate de sodium et du quartz par le calcaire.

[11] C. P. KEMPTER et C. A. TOSTADO, *Zeitschrift für, Anorganische und Allgemeine Chemie*, 284, 203-207, 1956. Reactions of Silicon with alkali carbonates.

[12] R.S. YOUNG et K. G. A. STRACHAN, *Chemistry and Industry*, 154-155, 1953. Behaviour of titanium, vanadium and zirconium towards fusion agents.

[13] P. LEBEAU, *Compte rendu à l'Académie des Sciences*, 137, 1255-1257, 1903. Sur la dissociation des carbonates alcalins.

[14] J. JOHNSTON, *Z. physik Chem.*, 62, 330-358, 1908. Uber die Dissociation drucke einiger Metallhydroxyde und Carbonate.

[15] J. T. HOWARTH et W. E. S. TURNER, *Glastechn. Ber.*, 9, 218-221, 1931. Zersetzung des Natriumkarbonats bein Erhitzen.

[16] G. J. JANZ et M. R. LORENZ, *Journal of the Electrochemical Society*, 108, nº 11, 1052-1058, 1961. Carbonates en fusion utilisés comme électrolytes. Propriétés physiques, structure et mécanisme de leur conductance électrique.

[17] K. MOTZFELDT, *The Journal of Physical chemistry*, vol. 59, 139-147, 1955. The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method.

[18] L. BREWER et J. MARGRAVE, *U. Cal. Rad. Lab Report*, 1864, 2-23, 1952. Vaporization of alkali metal oxides.

[19] L. BREWER et D. F. MASTICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2045, 1951. Theoretical Calculation of the stability of solid and gaseous alkali and alkaline Earth oxides.

[20] L. BREWER, *Chem. Revs.*, 52, 1, 1953. The thermodynamic properties of the oxides and their vaporization processes.

[21] M. KNUDSEN, *Ann. Phys.*, 29, 179, 1909. Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigten Quecksilberdämpfe bei 0º und höheren Temperaturen.

[22] P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, VI, 381, 1934. Sodium.

[23] G. J. JANZ et M. R. LORENZ, *Technical Report*, nº 5, 1960. Solid-Liquid phase equilibria for mixtures of Lithium, Sodium and Potassium Carbonates.

[24] W. SAKAI et T. SEIYAMA, *Journal of the Electrochemical Society of Japan*, 21, 1953. High molecular electrolytes. The relation between the structure characteristics and dissociation.

[25] F. D. ROSSINI, *Selected values of the thermodynamic properties*, 796-799, 1952.

[26] P. SOUCHAY, *Chimie générale. Thermodynamique chimique*, 1961.

[27] K. K. KELLEY, *U.S. Bur. of Mines Bull.*, 476. Washington, 1949.

[28] K. K. KELLEY, *U.S. Bur. of Mines Bull.*, 477. Washington, 1950.

[29] K. K. KELLEY, *U.S. Bur. of Mines Bull.*, 393. Washington, 1936.

[30] F. SAEGUSA, *C.A.*, 46, 811, 1952. Sodium Carbonate. Thermodynamic studies of carbonates.

[31] F. D. ROSSINI, *Selected values of thermodynamic properties*. National Bureau of Standards, 1947. Heats of formation and chemical thermodynamic properties.

[32] A. V. Bilevie, D. M. Ginzburg et M. M. Popov, *Zhurnal obschnei Khimii*, vol. 26, 971-980, 1956. Chaleur spécifique totale du Na_2CO_3, Na_2SO_4 et NaOH aux températures élevées.

[33] D. M. Ginzburg, *Zhurnal obschnei Khimii*, vol. 26, 968-970, 1956. Thermodynamic characteristics of sodium hydroxide, sodium carbonate and sodium sulfate at high temperatures.

[34] R. Kling, *Cours de thermodynamique à l'Ecole Centrale*. Paris, 1961.

[35] G. E. Blomgren et E. R. Van Artsdalen, *Annual Review of Physical Chemistry*, 273-306, 1960. Fused Salts.

[36] E. R. Van Artsdalen, *The structure of electrolytic solutions*. John Wiley and Sons Inc. New York, 411, 1959. Complex ions in molten salts.

[37] S. Glasstone, *An introduction to electrochemistry*. Van Nostrand Company Inc. New York, 1942.

[38] R. Winand, *Silicates industriels*, 331, 1960. Colloque « Electrochimie » de Bruxelles. Sur le mécanisme de fonctionnement des électrodes à fil d'argent utilisées dans les mélanges de chlorures fondus à température élevée.

[39] M. Rey, *Physique et Chimie des laitiers, Cahiers du Cessid*. Metz, 1954.

[40] J. Bousquet et J. C. Remy, *Bulletin de la Société Chimique de France*, fascicule nº 4, 1963. Étude des équilibres de dissociation monovariants comportant une phase liquide mixte. Application à l'Iodate de Sodium.

[41] E. H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*. Mc. Graw Hill Book Company Inc. New York and London, 1938.

[42] S. Dushman, *Scientific foundations of Vacuum Technique*. John Wiley and Sons. New York, 1955.

[43] E. Bloch, *Théorie Cinétique des gaz*. Armand Collin. Paris, 1921.

[44] I. Langmuir, *The Physical Review*, vol. 11, nº 5, 329, 1913. The vapour pressure of metallic Tungsten.

[45] P. V. Danckwerts, *Research London*, 2, 494-495, 1949. Kinetic of the absorption of Carbon dioxide in Water.

[46] I. Estermann, *Rev. Modern Phys.*, 18, 300, 1946. Molecular beam Technique.

[47] R. H. Villet et R. H. Vilhem, *Industrial and Engineering Chemistry*, nº 10, 837-840, 1961. Débit de la diffusion de Knudsen dans les pastilles poreuses.

[48] M. Knudsen, *Ann. Phys.*, 28, 999, 1909. Die molekularströmung der Gase durch öffnungen und die Effusion.

[49] R. G. Fraser, *Molecular Rays*. Cambridge University Press, 1931.

[50] P. Clausing, *Ann. Phys.*, 12, 961, 1932. Écoulement des gaz raréfiés à travers des conduites de longueur quelconque.

[51] M. Smoluchowski, *Ann. der Phys.*, 33, 1559, 1910. Au sujet de la théorie cinétique de la transpiration et de la diffusion des gaz dilués.

[52] P. Clausing, *Ann. der Phys.*, 4, 531-566, 1930. A propos de la loi du Cosinus pour la réémission comme conséquence du second principe.

[53] M. Veron, *Cours de Physique industrielle à l'École Centrale*, t. I. Paris, 1959. Rayonnement.

[54] C. I. Whitman, *J. Chem. Phys.*, 20, 161, 1952. On the measurement of vapor pressures by Effusion.

[55] M. Knudsen, *The Kinetic theory of Gases*. Methuen and Cº. Londres, 1934.

[56] C. I. Whitman, *J. Chem. Phys.*, 21, 1407, 1953. Comment on the accuracy of the Knudsen effusion mèthod for measuring vapour pressures.

[57] M. G. Rossman et J. Varwood, *J. Chem. Phys.*, 21, 1406, 1953. The accuracy of the Knudsen effusion method for measuring vapour pressures.

[58] R. Speiser et H. L. Johnston, *Trans. Am. Soc. Metals*, 42, 283, 1950. Methods of determining vapor pressures of metals.

[59] M. G. Rossman et J. Yardwood, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, 7, 1954. The use of carbon crucibles in measurement on the rate of evaporation of liquid metals in a vacuum.

[60] P. Degobert et O. Bloch, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1887, 1892, 1962. Les carbonates alcalins fondus comme électrolytes de piles à combustibles. Métaux susceptibles de servir d'électrodes.

[61] N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*. Handbook publishers Inc. Sandusky Ohio, 1956.

[62] G. J. Janz et M. R. Lorenz, *The review of Scientific Instruments*, vol. 31, nº 1, 1960. Precise measurement of density and surface tension.

[63] P. Bastien, *Cours de Physique générale à l'École Centrale*. Paris, 1958. Étude des phénomènes de tension superficielle.

[64] A. L. Reimann, *Technique du vide*. Dunod, Paris, 1956.

[65] S. Dushman, *Journal of the Franklin Institute*, vol. 211, nºs 6, 7, 1931. Recent advances in the production and measurement of high vacuum.

[66] I. M. Kolthoff et V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, vol. II, 80, 1947.

[67] J. Margrave, *Physico chemical Measurements at high temperatures*. Londres, 1959. Vapour pressure.

[68] P. Fleury et J. P. Mathieu, *Mécanique Physique*. Eyrolles, Paris, 1959.

[69] J. M. Recapet, *Thèse à la Faculté des Sciences de Lyon*, 1964. Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques de mélanges à base de carbonate de sodium susceptibles d'être utilisés à l'état fondu comme électrolytes d'une pile à combustible.

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

Introduction .....

PREMIÈRE PARTIE. — **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE** ..... 1 à 3

DEUXIÈME PARTIE. — **ÉTUDE THÉORIQUE** ..... 5 à 40

II.1. — **Choix des hypothèses fondamentales** 5

II.2. — **Données thermodynamiques** 5

II. — **Étude de l'équilibre proprement dit** ..... 6 à 18

II.3.1. — Étude de la variance 6

II.3.2. — Considérations thermodynamiques 6

II.32.1. — Rappels concernant les équilibres 6

II.32.2. — Considérations sommaires sur les sels fondus 6

II.32.3. — Application au mélange à étudier 6

II.3.3. — Calcul des constantes d'équilibre ..... 7 à 10

II.3.4. — Application à l'étude de l'équilibre ..... 10 à 18

II.4. — **Étude du phénomène d'évaporation du carbonate de sodium Na_2CO_3 par la méthode d'effusion** .. 19 à 40

II.4.1. — Principe de la méthode 19

II.4.2. — Équations de l'évaporation et de l'effusion ..... 19 à 20

II.42.1. — Équation préliminaire 19

II.42.2. — Évaporation 19

II.42.3. — Effusion ..... 19 à 20

II.4.3. — Considérations sur l'évaporation à partir d'une surface de révolution concave ..... 20 à 22

II.4.4. — Étude détaillée de la cellule d'effusion ..... 22 à 24

II.44.1. — Définitions préliminaires ..... 22 à 23

II.44.2. — Étude du fonctionnement ..... 23 à 24

II.4.5. — Étude théorique de l'évaporation du carbonate de sodium ..... 24 à 40

II.45.1. — Équations de fonctionnement ..... 24 à 27

II.45.2. — Recherche de l'état stationnaire ..... 27 à 28

II.45.3. — Étude des temps d'expériences ..... 28 à 30

II.45.4. — Étude de la courbe $Q_{tot} = f(t)$ 30

II.454.1. — Forme ..... 30 à 31

II.454.2. — Conditions au voisinage de $t = 0$ ..... 31 à 33

II.454.3 — Étude de l'excès de perte en poids ..... 33 à 35

II.454.4. — Application aux temps d'expériences ..... 35 à 36

II.454.5. — Tracé des courbes 36

II.45.5. — Étude de l'état stationnaire ..... 36 à 38

II.45.6. — Conclusion. — Problèmes posés 38

II.456.1. — Problèmes concernant les hypothèses de base ..... 38 à 39

II.456.2. — Problèmes concernant l'évaporation et l'état stationnaire ..... 39 à 40

II.456.3. — Conclusion 40

PAGES

ETUDE DE L'APPAREILLAGE ..... 41 à 68

III.1. — Rappel des mesures à effectuer 41

III.1.1. — Mesure du débit effusant J_{tot} 41

III.1.2. — Mesure du titre isotope à l'état stationnaire $(N_1)_e$ 41

III.1.3. — Vérification des hypothèses de base 41

III.2. — Généralités sur les deux installations ..... 41 à 42

III.3. — Etude des cellules d'effusion ..... 42 à 43

III.3.1. — Choix du matériau 42

III.3.2. — Construction 43

III.3.3. — Calcul de la caractéristique f 43

III.3.4. — Recherche de l'influence du corps de cellule. Choix de la quantité X de carbonate Na_2CO_3 à introduire au départ ..... 43 à 49

III.34.1. — Étude du ménisque de séparation ..... 43 à 46

III.34.2. — Détermination du niveau équivalent et de la section droite émissive équivalente 46 à 47

III.34.3. — Étude de la longueur libre L_c en fonction de la quantité X de carbonate Na_2CO_3 introduite au départ ..... 47 à 49

III.34.4. — Variations du facteur de Clausing W_i du corps de cellule en fonction de la quantité X de carbonate Na_2CO_3 introduite au départ 49

III.4. — **Première installation** ..... 49 à 58

III.4.1. — Disposition générale ..... 49 à 50

III.4.2. — Principaux éléments constitutifs ..... 50 à 56

III.42.1. — Installation de vide 50

III.421.1. — Trompes à chute 50

III.421.2. — Pompes à diffusion de mercure 50

III.421.3. — Pompe à diffusion d'huile ..... 50 à 52

III.421.4. — Piège à « Vacsorb » 52

III.421.5. — Mesure de la pression 52

III.421.6. — Remarques complémentaires ..... 52 à 54

III.42.2. — Tube-laboratoire 54

III.422.1. — Définition. Problèmes posés 54

III.422.2. — Liaison avec l'installation de vide 54

III.422.3. — Condensation du sodium 54

III.422.4. — Sortie du thermocouple ..... 54 à 56

III.422.5. — Remarques complémentaires 56

III.42.3. — Le four et sa régulation 56

III.42.4. — Four auxiliaire. Préchauffage des cellules 56

III.42.5. — Installation de « vide préalable » 56

III.4.6. — Installation électrique et sécurités ..... 56 à 58

III.46.1. — Sécurité « eau » 58

III.46.2. — Sécurité « pression » 58

III.46.3. — Schéma électrique 58

III.5. — **Seconde installation** ..... 58 à 65

III.5.1. — Disposition générale ..... 58 à 59

III.5.2. — Principaux éléments constitutifs 59

III.52.1. — Installation de vide 59

III.521.1. — Pompe à palettes 59

III.521.2. — Pompe à diffusion d'huile ..... 59 à 61

III.521.3. — Piège à azote liquide SOGEV 61

III.521.4. — Piège à Silicagel ..... 61 à 62

III.521.5. — Jauge à ionisation « Ionivac » SOGEV 62

III.521.6. — Remarques complémentaires 62

III.52.2. — Tube-laboratoire ..... 62 à 63

III.52.3. — Le four et sa régulation 63

III.52.4. — Balance thermogravimétrique Cahn Ryrand
III.524.1. — Description
III.524.2. — Fonctionnement
III.524.3. — Étude de la suspension
III.524.4. — Mesure de la température
III.52.5. — Schéma électrique. Sécurités

III.6. — **Mesure du titre molaire à l'état stationnaire** $(N_1)_e$
III.6.1. — Mise en œuvre de la masse d'anhydride carbonique
III.6.2. — Marche à suivre

QUATRIÈME PARTIE. — **ÉTUDE DES RÉSULTATS**

IV.1. — **Rappel des problèmes posés**

IV.2. — **Vérification des hypothèses de base et récupération des produits**
IV.2.1. — Conditions expérimentales
IV.2.2. — Observations expérimentales
IV.2.3. — Résultats. Conclusions partielles
IV.23.1. Résultats
IV.23.2. — Récupération de l'oxygène
IV.23.3. - Dosage du sodium
IV.23.4. Conclusions

IV.3. — **Étude systématique de l'état stationnaire**
IV.3.1. — Conditions d'obtention de l'état stationnaire
IV.3.2. Observations expérimentales
IV.32.1. Observations relatives à la pression
IV.32.2. — Observations relatives à l'enregistrement de la perte en poids
IV.322.1. — Influence des variations de pression et de débit effusant
IV.322.2. Influence de la température
IV.322.3. Conclusion
IV.32.3. — Observations relatives au phénomène d'évaporation proprement dit
IV.3.3. - Dépouillement des résultats
IV.33.1. Remarques préliminaires
IV.33.2. — Calcul de la grandeur Ω
IV.33.3. — Étude des variations de Ω avec la température
IV.33.4. — Calcul du titre molaire $(N_1)_e$. Étude de ses variations avec la température
IV.33.5. — Étude isotherme. Recherche de l'équilibre extrapolé ($f = 0$)
IV.335.1. — Étude isotherme de Ω en fonction de f
IV.335.2. — Étude isotherme de $(N_1)_e$ en fonction de f

IV.3.4. — Exploitation des résultats expérimentaux
IV.34.1. — Calcul des constantes d'équilibre K_1 et K_2
IV.34.2. — Calcul des coefficients d'évaporation $(\alpha)CO_2$ et $(\alpha)Na$

IV.3.5. — Conditions de validité de la méthode
IV.35.1. — Condition d'écoulement « moléculaire »
IV.35.2. — Étude de la pression à l'extérieur de la cellule

IV.4. — **Application au tracé de la courbe d'évaporation. Comparaison avec les résultats expérimentaux**

IV.5. — **Précision des résultats**
IV.5.1. — Précision sur la température
IV.51.1. — Erreur sur log Ω due à la température
IV.51.2. — Erreur sur log $(N_1)_e$ due à la température

PAGES

IV.5.2. — Précision sur le débit mesuré q_{tot} 91
IV.5.3. — Précision sur Ω 91
IV.5.4. — Précision sur $(N_1)_e$ ..... 91 à 92
IV.5.5. — Précision sur Ω_0 et $(N_1)_o$ 92
IV.55.1. — Erreur sur f 92
IV.551.1. — Erreur sur le facteur de Clausing W_0 92
IV.551.2. — Erreur sur l'aire B 92
IV.551.3. — Erreur sur l'aire A 92
IV.551.4. — Erreur sur f 93
IV.55.2. — Erreur sur Ω_0 93
IV.55.3. — Erreur sur $(N_1)_o$ 93
IV.5.6. — Précision sur K_1 et K_2 94
IV.56.1. — Erreurs aléatoires et systématiques sur les pressions 94
IV.561.1. — Erreurs aléatoires 94
IV.561.2. — Erreurs systématiques 94
IV.56.2. — Erreurs aléatoire et systématique sur le titre molaire $(N_1)_o$ 94
IV.56.3. — Erreurs systématiques et aléatoires sur K_1 et K_2 94
IV.563.1. — Erreur systématique sur K_1 ..... 94 95
IV.563.2. — Erreur systématique sur K_2 95
IV.563.3. — Erreurs aléatoires sur K_1 et K_2 95
IV.563.4. — Limites de K_1 et K_2 95
IV.5.7. — Précision sur les coefficients d'évaporation 95
IV.57.1. — Erreur sur α_0 ..... 95 à 96
IV.57.2. — Erreur sur $\frac{(N_1)_o}{(N_1)_e}$ ..... 96 à 97
IV.57.3. — Erreur sur $(\alpha)CO_2$ 98
IV.57.4. — Erreur sur $(\alpha)Na$ ..... 98 à 99
IV.5.8. — Conclusion relative au calcul d'erreur 99
Conclusion ..... 101 à 102
Annexe 103
Bibliographie 105